

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-155925

(43) 公開日 平成6年(1994)6月3日

| | | | | |
|---------------------------|------|---------|--------------|--------|
| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| B 4 1 M 5/30 | | 6956-2H | B 4 1 M 5/18 | 1 0 8 |

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願平5-219559

(22) 出願日 平成5年(1993)9月3日

(31) 優先権主張番号 特願平4-238342

(32) 優先日 平4(1992)9月7日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 中塚 正勝

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 田辺 良満

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 小林 由紀

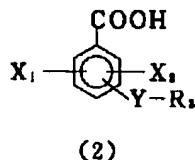
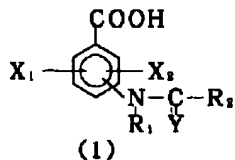
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【要約】

【構成】 電子供与性発色性化合物および電子受容性化合物を含有する感熱記録材料において、電子受容性化合物として一般式(1)または(2)で表される安息香酸誘導体、または該誘導体の多価金属塩のうち少なくとも1種を含有する感熱記録材料。



(式中、X₁ および X₂ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリール基またはニトロ基を表し、Y は酸素原子または硫黄原子を表し、R₁ は水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を、R₂ はアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を、R₃ はアラルキル基を表す)

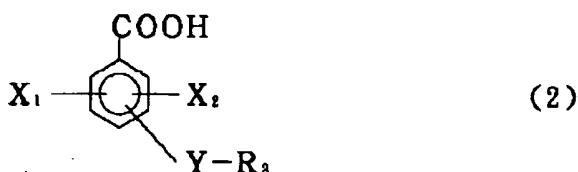
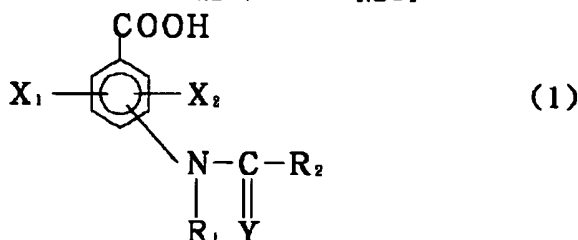
【効果】 発色画像の保存安定性を向上させた感熱記録材料を提供する。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子供与性発色性化合物および電子受容性化合物を含有する感熱記録材料において、電子受容性化合物として、少なくとも1種の一般式(1)(化1)*



(式中、X₁ およびX₂ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリール基またはニトロ基を表し、Yは酸素原子または硫黄原子を表し、R₁ は水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を表し、R₂ はアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を、R₃ はアラルキル基を表す)

【請求項2】 亜鉛化合物を含有する請求項1記載の感熱記録材料。

【請求項3】 電子供与性発色性化合物が、3-ジ-n-ブチルアミノ-7-(2'-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-n-プロピル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-n-ブチル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-イソブチル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-イソペンチル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-2'-メトキシエチル-N-イソブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-3'-エトキシプロピル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランおよび3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(3'-メチルフェニルアミノ)フルオランの群から選ばれる請求項1記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、感熱記録材料に関し、特に、発色画像の保存安定性を向上させた感熱記録材料に関する。

*または一般式(2)(化1)で表される安息香酸誘導体、または該誘導体の多価金属塩を含有する感熱記録材料。

【化1】

【0002】

【従来の技術】 感熱記録材料は、比較的安価であり、また、記録機器がコンパクトで、且つ、メンテナンスフリーであるという利点があるため、ファクシミリ、記録計、プリンター等の分野において幅広く利用されており、従来より、電子供与性発色性化合物と電子受容性化合物(顔色剤)との呈色反応を利用した感熱記録材料はよく知られている(例えば、特公昭43-4160号公報、特公昭45-14039号公報)。電子受容性化合物としては、フェノール性化合物が広く使用されている。中でも、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン(別名、ビスフェノールA)は、低価格で入手し易いという点で広く利用されているものの、ビスフェノールAを電子受容性化合物として使用した感熱記録材料は発色画像の保存安定性が悪いという問題点がある。更には、ビスフェノールAを電子受容性化合物とする感熱記録材料は発色感度が低いという問題点もある。

【0003】 ビスフェノールA以外のフェノール性化合物として、例えば、4-ヒドロキシ安息香酸エステル類(特開昭56-144193号公報、特公平1-30640号公報)、アラルキルオキシフェノール類(特公平2-31678号公報、特開昭60-225789号公報)、ヒドロキシベンゾフェノン類(特開昭57-193388号公報)を電子受容性化合物として使用する感熱記録材料が提案されている。しかしながら、4-ヒドロキシ安息香酸エステル類、例えば、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステルを電子受容性化合物として使用すると、発色画像濃度が経時と共に低下するという欠点があり、且つ、発色画像上に、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルの白色の結晶が析出し、粉をふいた状態(いわゆる白化現象)を呈するという問題点がある。アラルキルオキシフェノール類、例えば、4-ベンジルオキシフェ

ノールを電子受容性化合物として使用した場合も、発色画像濃度が経時と共に低下するという欠点がある。ヒドロキシベンゾフェノン類、例えば、4-ヒドロキシベンゾフェノンを電子受容性化合物として使用した場合も、発色画像の保存安定性（例えば、耐温熱性、耐水性）は悪く、実用上充分な性能を有しているとは言えない。

【0004】また、発色感度を向上させる方法として、電子供与性発色性化合物と電子受容性化合物の他に、さらに、熱可融性化合物（増感剤）を含有した感熱記録材料も広く利用されている。熱可融性化合物として、ターフェニル類（特公昭63-7958号公報）、4-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル（特公昭63-30878号公報）、ナフトール誘導体（特公昭63-42590号公報）、アミノフェノール誘導体（特開昭58-211494号公報）、ベンジルピフェニル類（特公平2-11437号公報）、ジアリールオキシアルカン誘導体（特開昭60-56588号公報、特開昭61-16888号公報）、あるいは、シュウ酸エステル誘導体（特開平1-1583号公報）などが提案されている。しかし、これらの熱可融性化合物を含有する感熱記録材料は、発色感度はある程度向上するものの、発色画像の保*

* 存安定性が著しく悪く、通常、熱可融性化合物を添加しない場合に比べ、発色画像の保存安定性が、一層劣るという問題点があるのが現状である。現在では、上述したような問題点を克服した、発色画像の保存安定性に優れた感熱記録材料が強く求められている。

【0005】

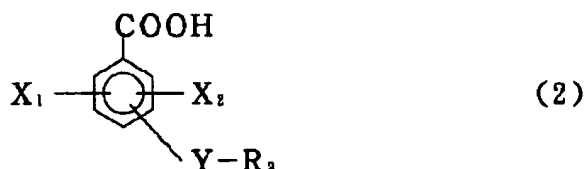
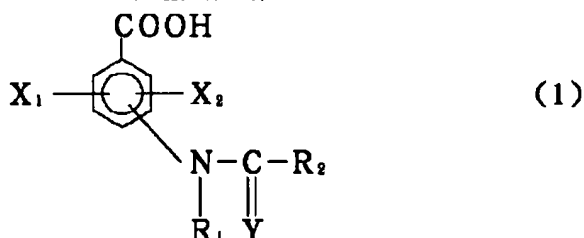
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、特に、発色画像の保存安定性を著しく改善した感熱記録材料を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上述の要望に応えるべく、感熱記録材料に関し、鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、電子供与性発色性化合物および電子受容性化合物を含有する感熱記録材料において、電子受容性化合物として、少なくとも1種の一般式（1）（化2）または一般式（2）（化2）で表される安息香酸誘導体、または該誘導体の多価金属塩を含有する感熱記録材料である。

【0007】

【化2】



（式中、 X_1 および X_2 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリール基またはニトロ基を表し、 Y は酸素原子または硫黄原子を表し、 R_1 は水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を表し、 R_2 はアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を、 R_3 はアラルキル基を表す）

【0008】本発明に係る一般式（1）または一般式（2）で表される安息香酸誘導体において、 X_1 および X_2 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン原子またはニトロ基を表し、好ましくは、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数5～14のシクロアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数7～20のアラルキル基、フェニル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはニトロ基であり、より好ましくは、水素原子、炭素数1～4

のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ベンジル基、フェニル基、塩素原子またはニトロ基であり、特に好ましいのは、水素原子である。一般式（1）または一般式（2）において、 Y は、酸素原子または硫黄原子を表し、好ましくは、酸素原子である。一般式（1）で表される安息香酸誘導体において、 R_1 は、水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を表し、好ましくは、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数5～14のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または置換基を有しても良いフェニル基であり、より好ましくは、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ベンジル基またはフェニル基であり、さらに好ましくは、水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基であり、特に好ましいのは、水素原子である。

【0009】一般式(1)で表される安息香酸誘導体において、R₁は、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を表し、好ましくは、置換基を有してもよい鎖状アルキル基、置換基を有してもよい環状アルキル基、置換基を有してもよい鎖状アルケニル基、置換基を有してもよい環状アルケニル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいナフチル基または置換基を有してもよい複素芳香環基である。R₁のアルキル基およびアルケニル基は、置換基を有していてもよく、例えば、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数2~20のアルコシアルキルオキシ基、炭素数2~20のアルケニルオキシ基、炭素数7~20のアラルキルオキシ基、炭素数8~20のアラルキルオキシアルコキシ基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数7~20のアリールオキシアルコキシ基、炭素数8~20のアリールアルケニル基、炭素数9~20のアラルキルアルケニル基、炭素数1~20のアルキルチオ基、炭素数2~20のアルコシアルキルチオ基、炭素数2~20のアルケニルチオ基、炭素数7~20のアラルキルチオ基、炭素数8~20のアラルキルオキシアルキルチオ基、炭素数8~20のアラルキルチオアルキルチオ基、炭素数6~20のアリールチオ基、炭素数7~20のアリールオキシアルキルチオ基、炭素数7~20のアリールチオアルキルチオ基、ヘテロ原子含有の環状アルキル基、ハロゲン原子などの置換基で、単置換あるいは多置換されていても良い。さらに、これらの置換基に含まれるアリール基は、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数1~6のアルキルチオ基、炭素数7~10のアラルキル基、炭素数7~10のアラルキルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子などで、さらに置換されていても良い。

【0010】また、R₂のアラルキル基およびアリール基中のアリール基は、置換基を有していてもよく、例えば、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数7~20のアラルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数2~20のアルコシアルキル基、炭素数2~20のアルコシアルキルオキシ基、炭素数2~20のアルケニルオキシ基、炭素数3~20のアルケニルオキシアルキル基、炭素数3~20のアルケニルオキシアルキルオキシ基、炭素数7~20のアラルキルオキシ基、炭素数8~20のアラルキルオキシアルキル基、炭素数8~20のアラルキルオキシアルキルオキシ基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数7~20のアリールオキシアルキル基、炭素数7~20のアリールオキシアルキルオキシ基、炭素数2~20のアルキルカルボニル基、炭素数3~20のアルケニルカルボニル基、炭素数8~20のアラルキルカルボニル基、炭素数7~20の

アリールカルボニル基、炭素数2~20のアルコシカルボニル基、炭素数3~20のアルケニルオキシカルボニル基、炭素数8~20のアラルキルオキシカルボニル基、炭素数7~20のアリールオキシカルボニル基、炭素数2~20のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数3~20のアルケニルカルボニルオキシ基、炭素数8~20のアラルキルカルボニルオキシ基、炭素数7~20のアリールカルボニルオキシ基、炭素数14~20のアラルキルオキシアラルキル基、炭素数1~20のアルキルチオ基、炭素数7~20のアラルキルチオ基、炭素数6~20のアリールチオ基、ニトロ基、ホルミル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基などの置換基で、単置換あるいは多置換されていても良い。さらに、これらの置換基に含まれるアリール基は、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数1~6のアルキルチオ基、炭素数7~10のアラルキル基、炭素数7~10のアラルキルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子などで、さらに置換されていても良い。好ましくは、R₂は、置換基を有してもよい総炭素数1~24のアルキル基、置換基を有してもよい総炭素数2~24のアルケニル基、置換基を有してもよい総炭素数7~24のアラルキル基、または置換基を有してもよい総炭素数6~24のアリール基である。

【0011】R₂の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、4-メチル-2-ペンチル基、2-エチルブチル基、n-ヘプチル基、1-メチルヘキシル基、n-オクチル基、1-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、2, 6-ジメチル-4-ヘプチル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、n-デシル基、1-エチルオクチル基、n-ウンデシル基、1-メチルデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、3-メチルシクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基、2, 5-ジメチルシクロヘキシル基、2, 6-ジメチルシクロヘキシル基、3, 4-ジメチルシクロヘキシル基、3, 5-ジメチルシクロヘキシル基、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基、3-tert-ブチルシクロヘキシル基、4-フェニルシクロヘキシル基、2-フェニルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘキシルメチル基、2-シクロヘキシルエチル基、ボルネル基、イソボルネル基、2-ノルボルナンメチル基、1-アダマンチルメチル基、

【0012】ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3

7

ーブテニル基、1-メチル-4-ペンテニル基、2-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-メチル-2-ブテニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、2-ヘブテニル基、1-ビニルヘキシル基、3-ノネニル基、6-ノネニル基、9-デセニル基、10-ウンデセニル基、1-シクロヘキセニル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-イソプロポキシエチル基、2-n-ブトキシエチル基、2-n-ペンチルオキシエチル基、2-n-ヘキシルオキシエチル基、2-n-ヘブチルオキシエチル基、2-n-オクチルオキシエチル基、2-n-デシルオキシエチル基、2-n-ドデシルオキシエチル基、2-シクロヘキシルオキシエチル基、3-メトキシプロピル基、3-エトキシプロピル基、3-n-プロポキシプロピル基、3-n-ブトキシプロピル基、3-n-ヘキシルオキシプロピル基、3-n-オクチルオキシプロピル基、3-シクロヘキシルオキシプロピル基、4-エトキシブチル基、5-メトキシペンチル基、6-エトキシヘキシル基、2-メトキシエトキシエチル基、2-エトキシエトキシエチル基、2-n-ブトキシエトキシエチル基、3-エトキシエトキシプロピル基、

【0013】2-アリルオキシエチル基、2-(4'-ペンテニル)オキシエチル基、3-アリルオキシプロピル基、4-アリルオキシブチル基、2-ベンジルオキシエチル基、2-フェネチルオキシエチル基、2-(4'-メチルベンジルオキシ)エチル基、2-(4'-クロロベンジルオキシ)エチル基、3-ベンジルオキシプロピル基、4-ベンジルオキシブチル基、2-ベンジルオキシメトキシエチル基、2-(4'-メチルベンジル)オキシメトキシエチル基、フェノキシメチル基、2-フェノキシエチル基、2-(4'-クロロフェニルオキシ)エチル基、2-(4'-メチルフェニルオキシ)エチル基、2-(4'-メトキシフェニルオキシ)エチル基、3-フェノキシプロピル基、4-フェノキシブチル基、6-(2'-クロロフェニルオキシ)ヘキシル基、2-フェノキシエトキシエチル基、2-(1'-ナフチルオキシ)エチル基、2-(2'-ナフチルオキシ)エチル基、3-(2'-ナフチルオキシ)プロピル基、シンナミル基、

【0014】2-メチルチオエチル基、2-エチルチオエチル基、2-n-ブチルチオエチル基、2-n-ヘキシルチオエチル基、2-n-オクチルチオエチル基、2-n-デシルチオエチル基、3-メチルチオプロピル基、3-エチルチオプロピル基、3-n-ブチルチオプロピル基、4-エチルチオブチル基、4-n-プロピルチオブチル基、4-n-ブチルチオブチル基、5-エチルチオペンチル基、6-メチルチオヘキシル基、6-エチルチオヘキシル基、6-n-ブチルチオヘキシル基、8-メチルチオオクチル基、2-メトキシエチルチオエチル基、2-エチルチオエチルチオエチル基、2-アリ

8

ルチオエチル基、2-ベンジルチオエチル基、3-(4'-メチルベンジルチオ)プロピル基、4-ベンジルチオブチル基、2-ベンジロキシエチルチオエチル基、3-ベンジルチオプロピルチオプロピル基、2-フェニルチオエチル基、2-(4'-メトキシフェニルチオ)エチル基、2-フェノキシエチルチオエチル基、3-(2'-クロロフェニルチオ)エチルチオプロピル基、2-テトラヒドロフルフリル基、2-クロロエチル基、3-クロロプロピル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、7-クロロヘブチル基、8-クロロオクチル基、8-フルオロオクチル基、

【0015】ベンジル基、 α -メチルベンジル基、 α -エチルベンジル基、フェネチル基、 α -メチルフェネチル基、 α , α -ジメチルフェネチル基、4-メチルフェネチル基、4-メチルベンジル基、3-メチルベンジル基、2-メチルベンジル基、4-イソプロピルベンジル基、4-アリルベンジル基、4-ベンジルベンジル基、4-フェネチルベンジル基、4-フェニルベンジル基、4-(4'-メチルフェニル)ベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-n-ブトキシベンジル基、3, 4-ジメトキシベンジル基、4-メトキシメチルベンジル基、4-アリルオキシベンジル基、4-ビニルオキシメチルベンジル基、4-ベンジロキシベンジル基、4-フェネチルオキシベンジル基、4-フェノキシベンジル基、3-フェノキシベンジル基、4-ヒドロキシベンジル基、3-ヒドロキシベンジル基、2-ヒドロキシベンジル基、4-ヒドロキシ-3-メトキシベンジル基、4-クロロベンジル基、3-クロロベンジル基、2-クロロベンジル基、2-フルフリル基、ジフェニルメチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、

【0016】フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、3-フリール基、3-チエニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、2-エチルフェニル基、4-n-プロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、4-n-ブチルフェニル基、4-sec-ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-n-ペンチルフェニル基、4-イソペンチルフェニル基、4-n-ヘキシルフェニル基、4-n-ヘブチルフェニル基、4-n-オクチルフェニル基、4-tert-オクチルフェニル基、4-n-デシルフェニル基、4-n-ドデシルフェニル基、4-シクロペンチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、3-シクロヘキシルフェニル基、2-シクロヘキシルフェニル基、4-アリルフェニル基、2-アリルフェニル基、4-ベンジルフェニル基、2-ベンジルフェニル基、4-クミルフェニル基、4-(4'-メトキシクミル)フェニル基、4-(4'-ベンジルオキシ)クミルフェニル基、4-(4'-クロロベンジル)フェニル基、4-フェニルフェニル基、3-フェニルフェニル基、2-フェ

ニルフェニル基、4-(4'-メトキシフェニル)フェニル基、4-(4'-n-ブトキシフェニル)フェニル基、

【0017】2-(2'-メトキシフェニル)フェニル基、4-(4'-クロロフェニル)フェニル基、4-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、2-エトキシフェニル基、3-n-プロポキシフェニル基、4-イソプロポキシフェニル基、4-n-ブトキシフェニル基、4-イソブトキシフェニル基、4-n-ペンチルオキシフェニル基、4-イソペンチルオキシフェニル基、4-n-ヘキシルオキシフェニル基、4-n-オクチルオキシフェニル基、4-n-デシルオキシフェニル基、4-n-ドデシルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、4-エチル-1-ナフチル基、6-n-ブチル-2-ナフチル基、2-メトキシ-1-ナフチル基、4-メトキシ-1-ナフチル基、4-n-ブトキシ-1-ナフチル基、5-エトキシ-1-ナフチル基、6-エトキシ-2-ナフチル基、6-n-ブトキシ-2-ナフチル基、6-n-ヘキシルオキシ-2-ナフチル基、7-メトキシ-2-ナフチル基、7-n-ブトキシ-2-ナフチル基、4-メトキシメチルフェニル基、4-エトキシメチルフェニル基、4-n-ブトキシメチルフェニル基、3-メトキシメチルフェニル基、

【0018】4-(2'-メトキシエチル)フェニル基、4-(2'-エトキシエチルオキシ)フェニル基、4-(2'-n-ブトキシエチルオキシ)フェニル基、4-(3'-エトキシプロピルオキシ)フェニル基、4-ピニルオキシフェニル基、4-アリルオキシフェニル基、3-アリルオキシフェニル基、4-(4'-ベンチルオキシ)フェニル基、4-アリルオキシ-1-ナフチル基、4-アリルオキシメチルフェニル基、4-(2'-アリルオキシエチルオキシ)フェニル基、4-ベンジルオキシフェニル基、2-ベンジルオキシフェニル基、4-フェネチルオキシフェニル基、4-(4'-クロロベンジルオキシ)フェニル基、4-(4'-メチルベンジルオキシ)フェニル基、4-(4'-メトキシベンジルオキシ)フェニル基、4-(3'-エトキシベンジルオキシ)フェニル基、4-ベンジルオキシ-1-ナフチル基、5-(4'-メチルベンジルオキシ)-1-ナフチル基、6-ベンジルオキシ-2-ナフチル基、6-(4'-メチルベンジルオキシ)-2-ナフチル基、7-ベンジルオキシ-2-ナフチル基、4-(ベンジルオキシメチル)フェニル基、4-(2'-ベンジルオキシエチルオキシ)フェニル基、

【0019】4-フェノキシフェニル基、3-フェノキシフェニル基、2-フェノキシフェニル基、4-(4'-メチルフェノキシ)フェニル基、4-(4'-メトキシフェノキシ)フェニル基、4-(4'-クロロフェノキシ)フェニル基、4-フェノキシ-1-ナフチル基、

6-フェノキシ-2-ナフチル基、4-フェノキシメチルフェニル基、4-(2'-フェノキシエチルオキシ)フェニル基、4-(2'-4'-メチルフェニル)オキシエチルオキシフェニル基、4-(2'-4'-メトキシフェニル)オキシエチルオキシフェニル基、4-(2'-4'-クロロフェニル)オキシエチルオキシフェニル基、4-アセチルフェニル基、3-アセチルフェニル基、2-アセチルフェニル基、4-エチルカルボニルフェニル基、4-n-ブチルカルボニルフェニル基、4-n-ヘキシルカルボニルフェニル基、4-n-オクチルカルボニルフェニル基、4-シクロヘキシルカルボニルフェニル基、4-アセチル-1-ナフチル基、6-アセチル-2-ナフチル基、6-n-ブチルカルボニル-2-ナフチル基、4-アリルカルボニルフェニル基、4-ベンジルカルボニルフェニル基、4-(4'-メチルベンジル)カルボニルフェニル基、4-フェニルカルボニルフェニル基、4-(4'-メチルフェニル)カルボニルフェニル基、4-(4'-クロロフェニル)カルボニルフェニル基、4-フェニルカルボニル-1-ナフチル基、

【0020】4-メトキシカルボニルフェニル基、2-メトキシカルボニルフェニル基、4-エトキシカルボニルフェニル基、3-エトキシカルボニルフェニル基、4-n-プロポキシカルボニルフェニル基、4-n-ブトキシカルボニルフェニル基、4-n-ヘキシルオキシカルボニルフェニル基、4-n-デシルオキシカルボニルフェニル基、4-シクロヘキシルオキシカルボニルフェニル基、4-エトキシカルボニル-1-ナフチル基、6-メトキシカルボニル-2-ナフチル基、4-アリルオキシカルボニルフェニル基、4-ベンジルオキシカルボニルフェニル基、4-(4'-クロロベンジル)オキシカルボニルフェニル基、4-フェネチルオキシカルボニルフェニル基、6-ベンジルオキシカルボニル-2-ナフチル基、4-フェニルオキシカルボニルフェニル基、4-(4'-エチルフェニル)オキシカルボニルフェニル基、4-(4'-クロロフェニル)オキシカルボニルフェニル基、4-(4'-エトキシフェニル)オキシカルボニルフェニル基、6-フェニルオキシカルボニル-2-ナフチル基、

【0021】4-アセチルオキシフェニル基、3-アセチルオキシフェニル基、4-エチルカルボニルオキシフェニル基、2-エチルカルボニルオキシフェニル基、4-n-プロピルカルボニルオキシフェニル基、4-n-ペンチルカルボニルオキシフェニル基、4-n-オクチルカルボニルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルカルボニルオキシフェニル基、4-アセチルオキシ-1-ナフチル基、4-n-ブチルカルボニルオキシ-1-ナフチル基、5-アセチルオキシ-1-ナフチル基、6-エチルカルボニルオキシ-2-ナフチル基、7-アセチル

ルオキシ-2-ナフチル基、4-アリルカルボニルオキシフェニル基、4-ベンジルカルボニルオキシフェニル基、4-フェネチルカルボニルオキシフェニル基、6-ベンジルカルボニルオキシ-2-ナフチル基、4-フェニルカルボニルオキシフェニル基、4-(4'-メチルフェニル)カルボニルオキシフェニル基、4-(2'-メチルフェニル)カルボニルオキシフェニル基、4-(4'-クロロフェニル)カルボニルオキシフェニル基、4-(2'-クロロフェニル)カルボニルオキシフェニル基、4-フェニルカルボニルオキシ-1-ナフチル基、6-フェニルカルボニルオキシ-2-ナフチル基、7-フェニルカルボニルオキシ-2-ナフチル基、

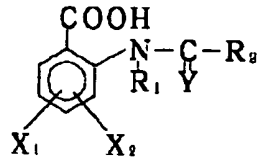
【0022】4-メチルチオフェニル基、2-メチルチオフェニル基、4-エチルチオフェニル基、3-エチルチオフェニル基、4-n-プロピルチオフェニル基、4-n-ブチルチオフェニル基、4-n-ヘキシルチオフェニル基、4-n-オクチルチオフェニル基、4-シクロヘキシルチオフェニル基、4-ベンジルチオフェニル基、3-ベンジルチオフェニル基、4-(4'-クロロベンジルチオ)フェニル基、4-フェニルチオフェニル、3-フェニルチオフェニル基、4-(4'-メチルフェニルチオ)フェニル基、4-(4'-メトキシフェニルチオ)フェニル基、4-(4'-クロロフェニルチオ)フェニル基、2-エチルチオ-1-ナフチル基、4-メチルチオ-1-ナフチル基、6-エチルチオ-2-ナフチル基、6-フェニルチオ-2-ナフチル基、4-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、2-フルオロフェニル基、4-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、2-クロロフェニル基、4-ブロモフェニル基、4-クロロ-1-ナフチル基、4-クロロ-2-ナフチル基、6-ブロモ-2-ナフチル基、4-ニトロフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-ホルミルフェニル基、3-ホルミルフェニル基、2-ホルミルフェニル基、4-ホルミル-1-ナフチル基、1-ホルミル-2-ナフチル基、

【0023】4-ヒドロキシフェニル基、3-ヒドロキシフェニル基、2-ヒドロキシフェニル基、4-ヒドロキシ-1-ナフチル基、6-ヒドロキシ-2-ナフチル基、4-シアノフェニル基、2-シアノフェニル基、4-シアノ-1-ナフチル基、6-シアノ-2-ナフチル基、2-クロロ-4-ニトロフェニル基、4-クロロ-2-ニトロフェニル基、6-クロロ-3-メチルフェニル基、2-クロロ-6-メチルフェニル基、4-クロロ-2-メチルフェニル基、4-クロロ-3-メチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 5-ジメチルフェニル基、3, 4-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、2, 4-ジエチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、2, 3-ジクロロフェニル基、2, 4-ジクロロフェニル基、2, 5-ジクロロフェニル基、2, 6-ジクロロフェニル基、3, 4-ジクロロフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、2, 4, 6-トリクロロフェニル基、2-メトキシ-4-メチルフェニル基、2, 6-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジエトキシフェニル基、3, 5-ジ-n-ブトキシフェニル基、3, 4, 5-トリメトキシフェニル基、2, 4-ジクロロ-1-ナフチル基、1, 6-ジクロロ-2-ナフチル基などを例示することができる。

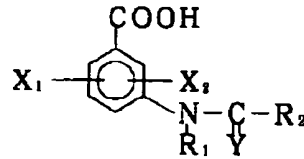
【0024】本発明に係る一般式(1)で表される化合物は、安息香酸骨格内にアミド基を有するものであるが、アミド基の置換位置はカルボン酸基に対して、オルソ位、メタ位あるいはパラ位の位置であり、具体的には、下記一般式(1-a)(化3)、一般式(1-b)(化3)または一般式(1-c)(化3)で表される安息香酸誘導体である。

【0025】

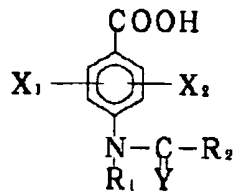
【化3】



(1-a)



(1-b)



(1-c)

(式中、 X_1 、 X_2 、 Y 、 R_1 および R_2 は前記に同じ)

【0026】本発明に係る一般式(1)で表される安息香酸誘導体および該誘導体の多価金属塩の具体例としては、以下に挙げる安息香酸誘導体および該誘導体の多価金属塩を例示することができるが、勿論、本発明はこれらにより限定されるものではない。

例示化合物

番号

1. 2-(メチルカルボニルアミノ)安息香酸
2. 2-(エチルカルボニルアミノ)安息香酸
3. 2-(エチルカルボニルアミノ)-3-メチル安息香酸
4. 2-(エチルカルボニルアミノ)-5-メチル安息香酸
5. 2-(エチルカルボニルアミノ)-4-ニトロ安息香酸
6. 2-(*n*-プロピルカルボニルアミノ)安息香酸
7. 2-(*n*-プロピルカルボニルアミノ)-6-エチル安息香酸
8. 2-(イソプロピルカルボニルアミノ)安息香酸
9. 2-(イソプロピルカルボニルアミノ)-5-クロロ安息香酸
10. 2-(*n*-ブチルカルボニルアミノ)安息香酸
- 【0027】11. 2-(イソブチルカルボニルアミノ)安息香酸
12. 2-(*tert*-ブチルカルボニルアミノ)安息香酸
13. 2-(*tert*-ブチルカルボニルアミノ)-4-クロロ安息香酸
14. 2-(2-エチルブチルカルボニルアミノ)安息香酸
15. 2-(2-エチルヘキシルカルボニルアミノ)安息香酸

16. 2-(*n*-オクチルカルボニルアミノ)安息香酸
17. 2-(*n*-デシルカルボニルアミノ)安息香酸
18. 2-(シクロヘキシルカルボニルアミノ)安息香酸
19. 2-[(2'-シクロヘキシルエチル)カルボニルアミノ]安息香酸
20. 2-(アリルカルボニルアミノ)安息香酸
21. 2-[(2'-ヘキセニル)カルボニルアミノ]安息香酸
22. 2-[(2'-エトキシエチル)カルボニルアミノ]安息香酸
23. 2-[(3'-*n*-ヘキシルオキシプロピル)カルボニルアミノ]安息香酸
24. 2-[(2'-ベンジルオキシエチル)カルボニルアミノ]安息香酸
25. 2-(フェノキシメチルカルボニルアミノ)安息香酸

30

40

50

- 【0028】26. 2-[(2'-フェノキシエチル)カルボニルアミノ]安息香酸
27. 2-[(2'-(4-クロロフェニル)エチル)カルボニルアミノ]安息香酸
28. 2-[(2'-(4-メトキシフェニル)エチル)カルボニルアミノ]安息香酸
29. 2-[(2'-フェノキシエトキシエチル)カルボニルアミノ]安息香酸
30. 2-(シナミルカルボニルアミノ)安息香酸
31. 2-[(2'-*n*-ブチルチオエチル)カルボニルアミノ]安息香酸
32. 2-[(2'-メトキシエチルチオエチル)カルボニルアミノ]安息香酸
33. 2-[(2'-アリルチオエチル)カルボニルアミノ]安息香酸
34. 2-[(2'-ベンジルチオエチル)カルボニルアミノ]安息香酸

アミノ〕安息香酸

35. 2-〔(2'-フェニルチオエチル)カルボニルアミノ〕安息香酸

36. 2-〔(7'-クロロヘプチル)カルボニルアミノ〕安息香酸

37. 2-(ベンジルカルボニルアミノ)安息香酸

38. 2-(ベンジルカルボニルアミノ)-4-クロロ安息香酸

39. 2-〔(4'-メチルベンジル)カルボニルアミノ〕安息香酸

40. 2-〔(4'-クロロベンジル)カルボニルアミノ〕安息香酸

【0029】41. 2-〔(3'-フェノキシベンジル)カルボニルアミノ〕安息香酸

42. 2-(フェニルカルボニルアミノ)安息香酸

43. 2-(フェニルカルボニルアミノ)-4-メチル安息香酸

44. 2-(フェニルカルボニルアミノ)-4-フェニル安息香酸

45. 2-(フェニルカルボニルアミノ)-5-ニトロ安息香酸

46. 2-(フェニルカルボニルアミノ)-4-クロロ安息香酸

47. 2-(フェニルカルボニルアミノ)-5-クロロ安息香酸

48. 2-〔(2'-ナフチル)カルボニルアミノ〕安息香酸

49. 2-〔(3'-フリール)カルボニルアミノ〕安息香酸

50. 2-〔(3'-フェニルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

51. 2-〔(4'-メチルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

52. 2-〔(4'-n-ブチルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

53. 2-〔(4'-tert-ブチルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

54. 2-〔(4'-シクロヘキシルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

55. 2-〔(3'-メトキシフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

56. 2-〔(4'-n-ブトキシフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

57. 2-〔(4'-n-オクチルオキシフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

58. 2-〔(4'-フェノキシフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

59. 2-〔(2'-アセチルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

60. 2-〔(4'-アリルカルボニルフェニル)カル

ボニルアミノ〕安息香酸

【0030】61. 2-〔(4'-フェニルカルボニルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

62. 2-〔(4'-n-ブトキシカルボニルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

63. 2-〔(4'-ベンジロキシフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

64. 2-〔(4'-アセチルオキシフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

10 65. 2-〔(4'-エチルチオフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

66. 2-〔(4'-フルオロフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

67. 2-〔(4'-クロロフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

68. 2-〔(3'-クロロフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

69. 2-〔(4'-ニトロフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

70. 2-〔(4'-ホルミルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

71. 2-〔(4'-ヒドロキシフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

72. 2-〔(4'-シアノフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

73. 2-〔(2', 4'-ジメチルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

74. 2-〔(3', 5'-ジクロロフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

75. 2-(n-ブチルチオカルボニルアミノ)安息香酸

76. 2-(n-オクチルチオカルボニルアミノ)安息香酸

77. 2-〔(4'-クロロベンジル)カルボニルアミノ〕安息香酸

78. 2-〔(3'-メチルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

79. 2-(フェニルチオカルボニルアミノ)安息香酸

80. 2-〔(4'-エトキシフェニル)チオカルボニルアミノ〕安息香酸

【0031】81. 2-(N-フェニル-N-フェニルオキシカルボニルアミノ)安息香酸

82. 3-(エチルカルボニルアミノ)安息香酸

83. 3-(n-プロピルカルボニルアミノ)安息香酸

84. 3-(イソプロピルカルボニルアミノ)安息香酸

85. 3-(n-ブチルカルボニルアミノ)安息香酸

86. 3-(イソブチルカルボニルアミノ)安息香酸

87. 3-(tert-ブチルカルボニルアミノ)安息香酸

88. 3-(n-ペンチルカルボニルアミノ)安息香酸

89. 3-(イソペンチルカルボニルアミノ)安息香酸

90. 3- (n-ヘキシルカルボニルアミノ) 安息香酸
 91. 3- (n-ヘプチルカルボニルアミノ) 安息香酸
 92. 3- (n-オクチルカルボニルアミノ) 安息香酸
 93. 3- [(2'-エチルヘキシル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 94. 3- (n-ノニルカルボニルアミノ) 安息香酸
 95. 3- (n-デシルカルボニルアミノ) 安息香酸
 96. 3- (n-ウンデシルカルボニルアミノ) 安息香酸
 97. 3- (n-ドデシルカルボニルアミノ) 安息香酸
 98. 3- (n-トリデシルカルボニルアミノ) 安息香酸
 99. 3- (n-テトラデシルカルボニルアミノ) 安息香酸
 100. 3- (n-ペンタデシルカルボニルアミノ) 安息香酸
 [0032] 101. 3- (n-ヘキサデシルカルボニルアミノ) 安息香酸
 102. 3- (n-ヘプタデシルカルボニルアミノ) 安息香酸
 103. 3- (n-オクタデシルカルボニルアミノ) 安息香酸
 104. 3- (シクロペンチルカルボニルアミノ) 安息香酸
 105. 3- (シクロヘキシルカルボニルアミノ) 安息香酸
 106. 3- [(4'-tert-ブチルシクロヘキシル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 107. 3- (シクロヘプチルカルボニルアミノ) 安息香酸
 108. 3- (シクロオクチルカルボニルアミノ) 安息香酸
 109. 3- (シクロヘキシルメチルカルボニルアミノ) 安息香酸
 110. 3- [(2'-テトラヒドロフルフリル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 111. 3- [(2'-メトキシエチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 112. 3- [(2'-n-ヘキシルオキシエチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 113. 3- [(2'-n-オクチルオキシエチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 114. 3- [(3'-エトキシプロピル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 115. 3- [(3'-n-ブトキシプロピル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 [0033] 116. 3- [(3'-n-オクチルオキシプロピル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 117. 3- [(2'-n-ブトキシエトキシエチル) カルボニルアミノ] 安息香酸

10

20

30

40

50

118. 3- [(2'-ベンジルオキシエチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 119. 3- [(フェノキシメチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 120. 3- [(2'-フェノキシエチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 121. 3- [(2'- (4-クロロフェニル) オキシエチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 122. 3- [(2'- (4-メトキシフェニル) オキシエチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 123. 3- [(2'-フェノキシエトキシエチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 124. 3- [(3'-n-ブチルチオプロピル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 125. 3- [(6'-エチルチオヘキシル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 126. 3- [(2'-ベンジルチオエチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 127. 3- [(2'-フェニルチオエチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 128. 3- [(2'-クロロエチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 129. 3- [(9'-デセニル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 130. 3- (ベンジルカルボニルアミノ) 安息香酸
 [0034] 131. 3- (ベンジルカルボニルアミノ) -2, 6-ジメトキシ安息香酸
 132. 3- [(4'-メチルベンジル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 133. 3- [(4'-クロロベンジル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 134. 3- [(2'-フェニルエチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 135. 3- (フェニルカルボニルアミノ) 安息香酸
 136. 3- [(1'-ナフチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 137. 3- [(2'-ナフチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 138. 3- [(2'-フリル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 139. 3- [(4'-フェニルフェニル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 140. 3- [(4'-メチルフェニル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 141. 3- [(3'-メチルフェニル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 142. 3- [(2'-メチルフェニル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 143. 3- [(4'-エチルフェニル) カルボニルアミノ] 安息香酸

144. 3-〔(4'-tert-ブチルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 145. 3-〔(4'-シクロヘキシルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 146. 3-〔(2'-シクロヘキシルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 147. 3-〔(4'-クミルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 148. 3-〔(4'-メトキシフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 149. 3-〔(3'-メトキシフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 150. 3-〔(2'-エトキシフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 【0035】151. 3-〔(4'-n-ブトキシフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 152. 3-〔(4'-n-ヘキシルオキシフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 153. 3-〔(4'-ベンジルオキシフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 154. 3-〔4'-(4-ベンジルオキシシクロ)フェニルカルボニルアミノ〕安息香酸
 155. 3-〔(4'-フェノキシフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 156. 3-〔2'-(6-ベンジルオキシ)ナフチルカルボニルアミノ〕安息香酸
 157. 3-〔(4'-フェニルカルボニルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 158. 3-〔(4'-アセチルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 159. 3-〔(4'-エトキシカルボニルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 160. 3-〔(4'-シクロヘキシルオキシカルボニルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 161. 3-〔(4'-n-プロピルカルボニルオキシフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 162. 3-〔(4'-メチルチオフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 163. 3-〔(4'-ベンジルチオフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 164. 3-〔(4'-フルオロフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 165. 3-〔(2'-フルオロフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 166. 3-〔(4'-クロロフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 167. 3-〔(3'-クロロフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 168. 3-〔(4'-ブロモフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

169. 3-〔(4'-ニトロフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 170. 3-〔(4'-ホルミルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 【0036】171. 3-〔(4'-シアノフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 172. 3-〔(2', 4'-ジメチルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 173. 3-〔(3', 5'-ジメチルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 174. 3-〔(2', 4'-ジクロロフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 175. 3-〔(3', 5'-ジメトキシフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 176. 3-〔(3'-ニトロ-4'-クロロフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 177. 3-〔(4'-クロロ-2'-メチルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸
 178. 3-(n-プロピルチオカルボニルアミノ)安息香酸
 179. 3-(n-ヘキシルチオカルボニルアミノ)安息香酸
 180. 3-(n-デシルチオカルボニルアミノ)安息香酸
 181. 3-(フェニルチオカルボニルアミノ)安息香酸
 182. 3-〔(4'-メチルフェニル)チオカルボニルアミノ〕安息香酸
 183. 3-〔(4'-エトキシフェニル)チオカルボニルアミノ〕安息香酸
 184. 3-(N-n-ブチル-N-ヘプチルカルボニルアミノ)安息香酸
 185. 4-(メチルカルボニルアミノ)安息香酸
 186. 4-(メチルカルボニルアミノ)-6-メチル安息香酸
 187. 4-(メチルカルボニルアミノ)-6-クロロ安息香酸
 188. 4-(エチルカルボニルアミノ)安息香酸
 189. 4-(エチルカルボニルアミノ)-6-ニトロ安息香酸
 190. 4-(n-プロピルカルボニルアミノ)安息香酸
 【0037】191. 4-(n-プロピルカルボニルアミノ)-5-ベンジル安息香酸
 192. 4-(n-ブチルカルボニルアミノ)安息香酸
 193. 4-(イソブチルカルボニルアミノ)安息香酸
 194. 4-(sec-ブチルカルボニルアミノ)安息香酸
 195. 4-(n-ペンチルカルボニルアミノ)安息香酸

196. 4- (イソペンチルカルボニルアミノ) 安息香酸
 197. 4- (n-ヘキシルカルボニルアミノ) 安息香酸
 198. 4- (n-ヘプチルカルボニルアミノ) 安息香酸
 199. 4- (n-オクチルカルボニルアミノ) 安息香酸
 200. 4- [(2'-エチルヘキシル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 201. 4- (n-ノニルカルボニルアミノ) 安息香酸
 202. 4- (n-デシルカルボニルアミノ) 安息香酸
 203. 4- (n-ウンデシルカルボニルアミノ) 安息香酸
 204. 4- (n-ドデシルカルボニルアミノ) 安息香酸
 205. 4- (n-テトラデシルカルボニルアミノ) 安息香酸
 206. 4- (n-ヘキサデシルカルボニルアミノ) 安息香酸
 207. 4- (シクロペンチルカルボニルアミノ) 安息香酸
 208. 4- (シクロヘキシルカルボニルアミノ) 安息香酸
 209. 4- [(2'-メチルシクロヘキシル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 210. 4- [(4'-メチルシクロヘキシル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 【0038】 211. 4- [(4'-tert-ブチルシクロヘキシル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 212. 4- [(2'-シクロヘキシルエチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 213. 4- (シクロオクチルカルボニルアミノ) 安息香酸
 214. 4- [(2'-テトラヒドロフルフリル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 215. 4- [(2'-メトキシエチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 216. 4- [(2'-n-ヘキシルオキシエチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 217. 4- [(3'-エトキシプロピル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 218. 4- [(3'-イソプロポキシプロピル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 219. 4- [(2'-メトキシエトキシエチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 220. 4- (フェノキシメチルカルボニルアミノ) 安息香酸
 221. 4- (2'-フェノキシエチルカルボニルアミノ) 安息香酸

10

20

30

40

50

222. 4- [(2'- (4-クロロフェニル) オキシエチルカルボニルアミノ) 安息香酸
 223. 4- [(2'- (4-メトキシフェニル) オキシエチルカルボニルアミノ) 安息香酸
 224. 4- [(2'-フェノキシエトキシエチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 225. 4- [(2'-n-ヘキシルチオエチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 226. 4- [(2'-フェニルチオエチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 227. 4- (2'-クロロエチルカルボニルアミノ) 安息香酸
 228. 4- (5'-ヘキセニルカルボニルアミノ) 安息香酸
 229. 4- (ベンジルカルボニルアミノ) 安息香酸
 230. 4- (ベンジルカルボニルアミノ) -5-エチル安息香酸
 【0039】 231. 4- [(4'-メチルベンジル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 232. 4- [(4'-クロロベンジル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 233. 4- [(2'-フェニルエチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 234. 4- (フェニルカルボニルアミノ) 安息香酸
 235. 4- [(2'-ナフチル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 236. 4- [(4'-フェニルフェニル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 237. 4- [(3'-メチルフェニル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 238. 4- [(4'-エチルフェニル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 239. 4- [(4'-シクロヘキシルフェニル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 240. 4- [(4'-クミルフェニル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 241. 4- [(4'-メトキシフェニル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 242. 4- [(3'-エトキシフェニル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 243. 4- [(4'-n-ブトキシフェニル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 244. 4- [(4'-フェノキシフェニル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 245. 4- [(4'-アセチルフェニル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 246. 4- [(4'-メトキシカルボニルフェニル) カルボニルアミノ] 安息香酸
 247. 4- [(4'-エチルカルボニルオキシフェニル) カルボニルアミノ] 安息香酸

248. 4-〔(4'-エチルチオフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

249. 4-〔(4'-フェニルチオフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

250. 4-〔(4'-フルオロフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

【0040】251. 4-〔(3'-フルオロフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

252. 4-〔(4'-クロロフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

253. 4-〔(3'-クロロフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

254. 4-〔(2'-クロロフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

255. 4-〔(2'-ホルミルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

256. 4-〔(2'-シアノフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

257. 4-〔(2', 4'-ジメチルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

258. 4-〔(3', 5'-ジメチルフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

259. 4-〔(3'-ニトロ-4'-クロロフェニル)カルボニルアミノ〕安息香酸

*260. 4-(n-ブチルチオカルボニルアミノ)安息香酸

261. 4-(n-ヘプチルチオカルボニルアミノ)安息香酸

262. 4-(n-ドデシルチオカルボニルアミノ)安息香酸

263. 4-(フェニルチオカルボニルアミノ)安息香酸

10 264. 4-〔(4'-メチルフェニル)チオカルボニルアミノ〕安息香酸

265. 4-〔(2'-ナフチル)チオカルボニルアミノ〕安息香酸

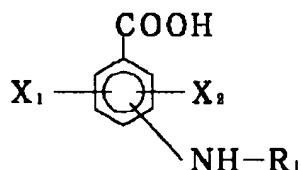
266. 4-〔(4'-クロロフェニル)チオカルボニルアミノ〕安息香酸

267. 4-(N-メチル-N-フェニルカルボニルアミノ)安息香酸

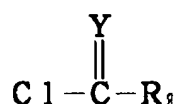
【0041】一般式(1)で表される安息香酸誘導体は其自体公知の製造方法により製造することができる。即ち、代表的には、例えば、一般式(3)(化4)で表されるアミノ安息香酸誘導体に、一般式(4)(化4)で表される化合物を作用させることにより好適に製造することができる。

【0042】

【化4】



(3)



(4)

(式中、X₁、X₂、R₁、R₂ およびYは前記に同じ)

【0043】一般式(3)で表されるアミノ安息香酸誘導体と一般式(4)で表される化合物との反応は、通常、ベンゼン、トルエン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等の有機溶媒で行うことが好ましい。勿論、上記の溶媒は2種以上混合して用いても差し支えない。反応溶媒の使用量に関しては、とくに制限はないが、余り過多に使用することは、製造効率の点で好ましくないことは自明であり、また、非常に少なすぎる量の使用は、反応に長時間を要することとなり製造効率の点で好ましくなく、通常は、一

40

50

般式(3)で表される化合物に対して、0.5倍重量~200倍重量使用することが好ましく、同重量~100倍重量使用することがより好ましい。

【0044】使用する一般式(4)で表される化合物の量は、通常一般式(3)で表される化合物1モルに対して、0.9~1.5モルであり、1~1.2モルであることがより好ましい。反応温度は、通常、-20℃~溶媒の沸点の範囲で行うことが好ましく、0℃~溶媒の沸点の範囲で行うことがより好ましい。反応時間は、反応温度により異なるが、通常は、数分~数時間を必要とするが反応は、当業者にとっては公知の分析手段(例えば、高速液体クロマトグラフィー)により追跡することができる。尚、反応系中に脱ハロゲン化剤として塩基を存在させなくても、一般式(3)で表される化合物が脱ハロゲン化剤として作用し、目的とする安息香酸誘導体を製造することができるが、塩基存在下で反応を行うことは好ましいことである。かかる塩基としては、炭酸ナ

トリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ピリジン等の有機塩基を好ましい塩基として挙げる事ができる。これらの塩基は、複数を併用しても差し支えない。反応終了後、反応生成物は、通常の後処理操作を行って得ることができ、所望により公知の精製方法（例えば、再結晶、カラムクロマトグラフィー）により、さらに純度を高めることができる。

【0045】一般式(2)で表される安息香酸誘導体において、R₃はアラルキル基を表し、アラルキル基中のアリール基は置換基を有しても良く、例えば、炭素数1~10のアラルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数7~10のアラルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数7~10のアラルキルオキシ基、炭素数6~10のアリールオキシ基、ハロゲン原子などの置換基で単置換あるいは多置換されていても良い。さらに、これらの置換基に含まれるアリール基はさらに炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子などで置換されていても良い。好ましくは、R₃は置換基を有してもよい総炭素数7~24のアラルキル基である。

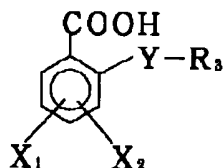
【0046】R₃の具体例としては、ベンジル基、α-メチルベンジル基、α-エチルベンジル基、フェネチル基、α-メチルフェネチル基、α、α-ジメチルフェネチル基、4-メチルフェネチル基、4-メチルベンジル*

*基、3-メチルベンジル基、2-メチルベンジル基、4-エチルベンジル基、4-イソプロピルベンジル基、4-n-ブチルベンジル基、4-n-ヘキシルベンジル基、4-n-オクチルオキシベンジル基、4-アリルベンジル基、4-ベンジルベンジル基、4-フェネチルベンジル基、4-フェニルベンジル基、4-(4'-メチルフェニル)ベンジル基、4-(4'-クロロフェニル)ベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-エトキシベンジル基、4-n-ブトキシベンジル基、3,4-ジメトキシベンジル基、4-ベンジルオキシベンジル基、4-フェネチルオキシベンジル基、4-フェノキシベンジル基、3-フェノキシベンジル基、4-フルオロベンジル基、2-フルオロベンジル基、4-クロロベンジル基、3-クロロベンジル基、2-クロロベンジル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基などを例示することができる。

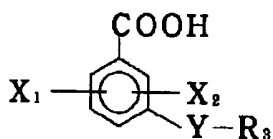
【0047】本発明に係る一般式(2)で表される化合物は、安息香酸骨格内にアラルキルオキシ基を有するものであるが、アラルキルオキシ基の置換位置は、カルボン酸基に対して、オルソ位、メタ位あるいはパラ位の位置であり、具体的には、下記一般式(2-a)(化5)、一般式(2-b)(化5)または一般式(2-c)(化5)で表される安息香酸誘導体である。

【0048】

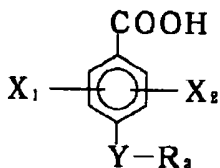
【化5】



(2-a)



(2-b)



(2-c)

(式中、X₁、X₂、YおよびR₃は前記と同じ)

【0049】本発明に係る一般式(2)で表される安息香酸誘導体の具体例としては、以下に挙げる化合物を例示することができるが、勿論、本発明はこれらにより限定されるものではない。

例示化合物

番号

- 2- 1. 2-(ベンジルオキシ)安息香酸
- 2- 2. 2-(フェネチルオキシ)安息香酸
- 2- 3. 2-(4'-メチルベンジルオキシ)安息香酸
- 2- 4. 2-(3'-メチルベンジルオキシ)安息香酸
- 50 2- 5. 2-(2'-メチルベンジルオキシ)安息香酸

酸

- 2-6. 2-(4'-n-ブチルベンジルオキシ)安息香酸
 2-7. 2-(4'-メトキシベンジルオキシ)安息香酸
 2-8. 2-(3'-メトキシベンジルオキシ)安息香酸
 2-9. 2-(4'-フルオロベンジルオキシ)安息香酸
 2-10. 2-(4'-クロロベンジルオキシ)安息香酸 10
 【0050】2-11. 2-(3'-クロロベンジルオキシ)安息香酸
 2-12. 2-(2'-クロロベンジルオキシ)安息香酸
 2-13. 2-(4'-フェニルベンジルオキシ)安息香酸
 2-14. 2-(4'-フェノキシベンジルオキシ)安息香酸
 2-15. 2-(1'-ナフチルメチルオキシ)安息香酸 20
 2-16. 2-(ベンジルオキシ)-4-メチル安息香酸
 2-17. 2-(ベンジルオキシ)-4-エトキシ安息香酸
 2-18. 2-(ベンジルオキシ)-5-クロロ安息香酸
 2-19. 2-(ベンジルチオ)安息香酸
 2-20. 2-(4'-メチルベンジルチオ)安息香酸
 2-21. 3-(ベンジルオキシ)安息香酸 30
 2-22. 3-(フェネチルオキシ)安息香酸
 2-23. 3-(4'-メチルベンジルオキシ)安息香酸
 2-24. 3-(3'-メチルベンジルオキシ)安息香酸
 2-25. 3-(4'-イソプロピルベンジルオキシ)安息香酸
 【0051】2-26. 3-(4'-メトキシベンジルオキシ)安息香酸
 2-27. 3-(4'-クロロベンジルオキシ)安息香酸 40
 2-28. 3-(3'-クロロベンジルオキシ)安息香酸
 2-29. 3-(2'-クロロベンジルオキシ)安息香酸
 2-30. 3-(ベンジルオキシ)-5-メチル安息香酸
 2-31. 3-(ベンジルオキシ)-5-メトキシ安息香酸
 2-32. 3-(ベンジルオキシ)-4-クロロ安息香酸 50

香酸

- 2-33. 3-(ベンジルチオ)安息香酸
 2-34. 3-(4'-クロロベンジルチオ)安息香酸
 2-35. 4-(ベンジルオキシ)安息香酸
 2-36. 4-(α -メチルベンジルオキシ)安息香酸
 2-37. 4-(フェネチルオキシ)安息香酸
 2-38. 4-(4'-メチルベンジルオキシ)安息香酸
 2-39. 4-(3'-メチルベンジルオキシ)安息香酸
 2-40. 4-(4'-エチルベンジルオキシ)安息香酸
 【0052】2-41. 4-(4'-イソプロピルベンジルオキシ)安息香酸
 2-42. 4-(4'-アリルベンジルオキシ)安息香酸
 2-43. 4-(4'-メトキシベンジルオキシ)安息香酸
 2-44. 4-(4'-クロロベンジルオキシ)安息香酸
 2-45. 4-(3'-クロロベンジルオキシ)安息香酸
 2-46. 4-(2'-クロロベンジルオキシ)安息香酸
 2-47. 4-(ベンジルオキシ)-3-メチル安息香酸
 2-48. 4-(ベンジルオキシ)-3-クロロ安息香酸
 2-49. 4-(ベンジルオキシ)-2-クロロ安息香酸
 2-50. 4-(ベンジルオキシ)-3-ニトロ安息香酸
 2-51. 4-(ベンジルチオ)安息香酸
 2-52. 4-(4'-クロロベンジルチオ)安息香酸
 【0053】一般式(2)で表される安息香酸誘導体は其自体公知の製造方法により製造することができる。代表的には、例えば、ヒドロキシ安息香酸誘導体に、塩基(例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水素化ナトリウム)の存在下で、アラルキルハライド誘導体(例えば、アラルキルクロライド誘導体、アラルキルプロマイド誘導体)を作用させることにより好適に製造することができる。本発明の感熱記録材料においては、前記の一般式(1)または一般式(2)で表される安息香酸誘導体、あるいは該誘導体の多価金属塩は、単独で使用してもよく、あるいは2種以上併用してもよい。本発明に係る一般式(1)または(2)で表される安息香酸誘導体の多価金属塩において、多価金属塩としては、好ましくは、水難溶性あるいは水不溶性の2価、3価あるいは4価の金属塩であり、より好ましくは、2価あるいは3価の金属塩である。多価金属塩の具体例としては、

亜鉛、カドミウム、水銀、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ニッケル、スズ、鉛、ガリウム、クロム、銅、モリブデン、タングステン、ジルコニウム、ストロンチウム、マンガン、コバルト、チタン、アルミニウム、鉄の塩を挙げることができ、好ましくは、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ニッケル、マンガンの塩であり、特に、亜鉛、カルシウム塩は好ましい金属塩である。

【0054】これらの金属塩は、通常、一般式(1)または(2)で表される安息香酸誘導体のアルカリ金属塩(例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等の金属塩)の水溶液と、水可溶性の対応する2価、3価あるいは4価の金属化合物の水溶液とから、複分解法により、水難溶性あるいは水不溶性の安息香酸誘導体の多価金属塩として製造される。この際、所望に応じて、加熱を行ったり、あるいは、有機溶媒を共存させても良い。尚、一般式(1)または(2)で表される安息香酸誘導体のアルカリ金属塩の水溶液としては、複数の異なる一般式(1)または(2)で表される安息香酸誘導体のアルカリ金属塩の水溶液を用いても良く、例えば、4-(n-ブチルアミノカルボニル)安息香酸と4-(n-オクチルアミノカルボニルアミノ)安息香酸のそれぞれのアルカリ金属塩の混合水溶液、3-(フェニルカルボニルアミノ)安息香酸と4-(シクロヘキシルカルボニルアミノ)安息香酸のそれぞれのアルカリ金属塩水溶液の混合水溶液、あるいは、2-(ベンジルオキシ)安息香酸と4-(ベンジルオキシ)安息香酸のそれぞれのアルカリ金属塩水溶液の混合水溶液を用いて調製された多価金属塩も、本発明の感熱記録用材料に好適に使用することができる。

【0055】上記の水可溶性の金属化合物としては、例えば、硫酸亜鉛、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、塩化亜鉛、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化バリウム、塩化ニッケル、塩化コバルト、塩化アルミニウム等の塩化物、酢酸亜鉛、酢酸マンガン等の酢酸塩等が挙げられる。上述のように製造される一般式(1)または(2)で表される安息香酸誘導体の多価金属塩は、例えば、Indian Journal of Chemistry, 巻23A, 頁219~223(1984)などに記載されているように、製造条件により、時として、水和物等の溶媒和物を形成することがあるが、該溶媒和物も、本発明の感熱記録材料に好適に使用することができる。勿論、公知の方法(例えば、乾燥)により、該溶媒和物より、水などの溶媒を除いた安息香酸誘導体の多価金属塩を製造することもできる。勿論、該無溶媒和物の安息香酸誘導体の多価金属塩も本発明の感熱記録材料に好適に使用することができる。

【0056】本発明の感熱記録材料は、電子供与性発色

性化合物と電子受容性化合物を含有する感熱記録材料において、電子受容性化合物として、一般式(1)または(2)で表される安息香酸誘導体、または該誘導体の多価金属塩のうち少なくとも1種を含有することを特徴とするものであるが、該感熱記録材料に、さらに、亜鉛化合物を含有させることは、発色画像の保存安定性を高める目的で好ましい。上記の亜鉛化合物の具体例としては、例えば、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、アルミン酸亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、リン酸亜鉛、ケイ酸亜鉛などが挙げられ、これらの中でも、特に酸化亜鉛は好ましい。これら亜鉛化合物の使用量については、必ずしも限定するものではないが、通常、電子受容性化合物として使用する一般式(1)または(2)で表される安息香酸誘導体または該誘導体の多価金属塩100重量部に対して、1~500重量部、好ましくは、5~300重量部の範囲で使用するのが望ましい。

【0057】本発明の感熱記録材料においては、通常、電子供与性発色性化合物100重量部に對し、電子受容性化合物50~700重量部、好ましくは、100~500重量部使用するのが望ましい。本発明に使用する無色ないし淡色の電子供与性発色性化合物としては、トリアリールメタン系化合物、ジアリールメタン系化合物、ローダミン-ラクタム系化合物、フルオラン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ジビニルフタリド系化合物、ピリジン系化合物、スピロ系化合物、フルオレン系化合物、チアジン系化合物などが挙げられる。

【0058】これらの化合物のいくつかの具体例を挙げると、トリアリールメタン系化合物としては、3, 3-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド["クリスタルバイオレットラクトン"]、3, 3-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(4-ジエチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(9-エチルカルバゾール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(1-メチルピロール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリドなどがある。ジアリールメタン系化合物としては、4, 4-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニル-ロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミンなどがある。ローダミン-ラクタム系化合物としては、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン-(4-ニトロアニリノ)ラクタム、ローダミン-B-(2-クロロアニリノ)ラクタムなどがある。

【0059】フルオラン系化合物としては、3, 6-ジメトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メトキシフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-N-シクロヘキシル-N-n-ブチルアミノ-7-

31

メチルフルオラン、3-N-エチル-N-イソペンチル
 アミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-
 7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロ
 ロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-
 クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6, 7-ジ
 メチルフルオラン、3, 6-ビス (ジフェニルアミノ)
 フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミ
 ノフルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-7-ジベン
 ジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジ-
 n-ヘキシルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-
 7-n-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミ
 ノ-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-イ
 ソペンチルアミノ-7-アニリノフルオラン、3-ジエ
 チルアミノ-7-(2'-クロロフェニルアミノ) フル
 オラン、3-ジエチルアミノ-7-(3'-クロロフェ
 ニルアミノ) フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-
 (2', 3'-ジクロロフェニルアミノ) フルオラン、
 3-ジエチルアミノ-7-(3'-トリフルオロメチル
 フェニルアミノ) フルオラン、3-ジ-n-ブチルアミ
 ノ-7-(2'-クロロフェニルアミノ) フルオラン、
 3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオ
 ラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-6-クロロ-7-ア
 ニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メトキシ
 -7-アニリノフルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ
 -6-エトキシ-7-アニリノフルオラン、

【0060】3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリ
 ノフルオラン、3-モルホリノ-6-メチル-7-アニ
 リノフルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-
 アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチ
 ル-7-アニリノフルオラン、3-ジ-n-ブチルアミ
 ノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ-n-
 -ペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラ
 ン、3-ジ-n-オクチルアミノ-6-メチル-7-ア
 ニリノフルオラン、3-N-n-プロピル-N-メチル
 アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-
 n-ブチル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-ア
 ニリノフルオラン、3-N-n-ブチル-N-エチルア
 ミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-
 イソブチル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-ア
 ニリノフルオラン、3-N-イソブチル-N-エチルアミ
 ノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-n-
 -ペンチル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-ア
 ニリノフルオラン、3-N-イソペンチル-N-エチルア
 ミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-
 n-ヘキシル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-ア
 ニリノフルオラン、3-N-n-オクチル-N-エチル
 アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-
 シクロペンチル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-
 アニリノフルオラン、3-N-シクロヘキシル-N-メ
 チルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3

32

-N-シクロヘキシル-N-n-プロピルアミノ-6-
 メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-シクロヘキ
 シル-N-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリ
 ノフルオラン、3-N-シクロヘキシル-N-n-ヘキ
 シルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-
 N-シクロヘキシル-N-n-オクチルアミノ-6-
 メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(2'-メト
 キシエチル)-N-イソブチルアミノ-6-メチル-7-
 アニリノフルオラン、3-N-(2'-エトキシエチ
 ル)-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフ
 ルオラン、3-N-(3'-メトキシプロピル)-N-メ
 チルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-
 N-(3'-メトキシプロピル)-N-エチルアミノ-
 6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(3'-
 エトキシプロピル)-N-メチルアミノ-6-メチル-
 7-アニリノフルオラン、3-N-(3'-エトキシプロ
 ピル)-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノ
 フルオラン、3-N-(2'-テトラヒドロフルフリル)
 -N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオ
 ラン、3-N-(4'-メチルフェニル)-N-エチルア
 ミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

【0061】3-ジエチルアミノ-6-エチル-7-ア
 ニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-
 7-(3'-メチルフェニルアミノ) フルオラン、3-
 ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2', 6'-ジメ
 チルフェニルアミノ) フルオラン、3-ジ-n-ブチル
 アミノ-6-メチル-7-(2', 6'-ジメチルフェ
 ニルアミノ) フルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-
 7-(2', 6'-ジメチルフェニルアミノ) フルオラ
 ン、2, 2-ビス〔4'-(3-N-シクロヘキシル-
 N-メチルアミノ-6-メチルフルオラン)-7-イル
 アミノフェニル〕プロパン、3-〔4'-(4-フェニ
 ルアミノフェニル) アミノフェニル〕アミノ-6-メチ
 ル-7-クロロフルオランなどがある。

【0062】インドリルフタリド系化合物としては、
 3, 3-ビス (1, 2-ジメチルインドール-3-イ
 ル) -5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス
 (1, 2-ジメチルインドール-3-イル) -6-ジメ
 チルアミノフタリド、3, 3-ビス (2-フェニルイン
 ドール-3-イル) -6-ジメチルアミノフタリド、
 3, 3-ビス (1-エチル-2-メチルインドール-3-
 イル) フタリド、3, 3-ビス (1-オクチル-2-
 メチルインドール-3-イル) フタリド、3-(4-ジ
 メチルアミノフェニル)-3-(1, 2-ジメチルイン
 ドール-3-イル) フタリド、3-(4-ジメチルアミ
 ノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イ
 ル) フタリド、3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミ
 ノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインド
 ール-3-イル) フタリド、3-(2-エトキシ-4-ジ
 ブチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチ

ルインドール-3-イル) フタリド、3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル) フタリドなどがある。

【0063】ジビニルフタリド系化合物としては、3, 3-ビス〔2, 2-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)エテニル〕-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3, 3-ビス〔2, 2-ビス(4-ピロリジノフェニル)エテニル〕-4, 5, 6, 7-テトラプロモフタリド、3, 3-ビス〔2-(4-メトキシフェニル)-2-(4-ジメチルアミノフェニル)エテニル〕-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3, 3-ビス〔2-(4-メトキシフェニル)-2-(4-ピロリジノフェニル)エテニル〕-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリドなどがある。ピリジン系化合物としては、3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4または7-アザフタリド、3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-フェニルインドール-3-イル)-4または7-アザフタリド、3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-4または7-アザフタリド、3-(2-ヘキシルオキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4または7-アザフタリド、3-(2-n-ブトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-フェニルインドール-3-イル)-4または7-アザフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4または7-アザフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-3-(1-n-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-4または7-アザフタリド、3, 3-ビス(4-ジエチルアミノ-2-メトキシフェニル)-4または7-アザフタリド、3, 3-ビス(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-4または7-アザフタリドなどがある。

【0064】スピロ系化合物としては、3-メチルースピロ-ジナフトピラン、3-エチルースピロ-ジナフトピラン、3-フェニルースピロ-ジナフトピラン、3-ベンジルースピロ-ジナフトピラン、3-メチル-ナフト-(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルースピロ-ジベンゾピランなどがある。フルオレン系化合物としては、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリド、3-ジエチルアミノ-6-(N-アリル-N-メチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリド、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)ースピロ〔フルオレン-9, 6'-6'H-クロメノ(4, 3-b)インドール〕、3, 6-ビ

ス(ジメチルアミノ)-3'-メチルースピロ〔フルオレン-9, 6'-6'H-クロメノ(4, 3-b)インドール〕、3, 6-ビス(ジエチルアミノ)-3'-メチルースピロ〔フルオレン-9, 6'-6'H-クロメノ(4, 3-b)インドール〕などがある。チアジン系化合物としては、ベンゾイルロイコメチレンブルー、4-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルーなどがある。

【0065】電子供与性発色性化合物としては、特に、黒色発色するフルオラン系化合物が好ましく、中でも、ジ-n-ブチルアミノ-7-(2'-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ-n-ベンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-n-プロピル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-n-ブチル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-イソブチル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-イソブチル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-イソペンチル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(2'-メトキシエチル)-N-イソブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(3'-エトキシプロピル)-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(3'-メチルフェニルアミノ)フルオランは、未発色時の光安定性に優れており特に好ましい電子供与性発色性化合物である。これらの電子供与性発色性化合物は単独、あるいは複数併用してもよい。

【0066】本発明の感熱記録材料は、電子受容性化合物として、一般式(1)または(2)で表される安息香酸誘導体、または該誘導体の多価金属塩のうち少なくとも1種を含有することを特徴とするものであるが、本発明の所望の効果を損なわない範囲で、他の電子受容性化合物を併用することも可能である。この場合、全電子受容性化合物中に占める一般式(1)または(2)で表される安息香酸誘導体または該誘導体の多価金属塩の割合は、通常、10重量%以上、好ましくは20重量%以上、より好ましくは30重量%以上、特に好ましくは、50重量%以上である。一般式(1)または(2)で表される安息香酸誘導体または該誘導体の多価金属塩以外の電子受容性化合物としては、フェノール誘導体、有機酸あるいはその金属塩、錯体、尿素誘導体などの有機電子受容性化合物あるいは酸性白土などの無機電子受容性化合物が挙げられる。

【0067】これらの化合物のいくつかの具体例を挙げると、4-tert-ブチルフェノール、4-tert-オクチルフェノール、4-フェニルフェノール、1-ナフトー

ル、2-ナフトール、ハイドロキノ、レゾルシノール、4-tert-オクチルカテコール、2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン["ビスフェノールA"]、1, 1'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2'-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-メチルフェニル)プロパン、1, 3'-ビス(4'-ヒドロキシシクミル)ベンゼン、1, 4'-ビス(4'-ヒドロキシシクミル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(4'-ヒドロキシシクミル)ベンゼン、2, 2'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)酢酸エチルエステル、4, 4-(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸-n-ブチルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸フェネチルエステル、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸フェノキシエチルエステル、4-ヒドロキシフタル酸ジメチルエステル、没食子酸-n-プロピルエステル、没食子酸-n-オクチルエステル、没食子酸-n-ドデシルエステル、没食子酸-n-オクタデシルエステル、

【0068】ハイドロキノモノベンジルエーテル、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキッド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-tert-ブチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-クロロジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メトキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-n-ブトキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン、3, 4-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2-メトキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、2-エトキシ-2'-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-3-メチル-4'-n-プロポキシジフェニルスルホン、ビス(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)スルホン、ビス(2-ヒドロキシ-5-クロロフェニル)スルホン、ビス[4-(3'-ヒドロキシフェニルオキシ)フェニル]スルホン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、1, 7-ビス(4'-ヒドロキシフェニルチオ)-3, 5-ジオキサヘプタン、1, 5-ビス(4'-ヒドロキシフェニルチオ)-3-オキサペンタンなどのフェノール誘導体、

【0069】サリチル酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-シクロヘキシルサリチル酸、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3, 5-ジ- α -メチルベンジルサリチル酸、3-メチル-5- α -メチルベンジルサリチル酸、4-(2'-(4-メトキシフェニルオキシ)エチルオキシ)サリチル酸、4-(3'-(4-メチルフェニルスルホニル)プロピルオキシ)サリチル酸、4-(3'-(4-メトキシフェニルスルホニル)プロピルオキシ)サリチル酸、5-{4'-(2-(4-メトキシフェニルオキシ)エチルオキシ)クミル}サリチル酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、6-アセトキシ-2-ナフトエ酸、フタル酸モノベンジルエステル、フタル酸モノフェニルエステル、4-ホルミル安息香酸などの有機酸、あるいはこれらの金属塩(例えば、ニッケル、亜鉛、アルミニウム、カルシウム等の金属塩)、チオシアン酸亜鉛アンチピリン錯体、モリブデン酸アセチルアセトン錯体などの錯体、N, N'-ジフェニルチオ尿素、N, N'-ジ(3-トリフルオロメチルフェニル)チオ尿素、1, 4-ジ(3'-クロロフェニル)-3-チオセミカルバジドなどの尿素誘導体等の有機電子受容性化合物、酸性白土、アタパルガイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム、活性白土、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛などの無機電子受容性化合物を好ましい化合物として挙げることができる。これらの中でも、特に、フェノール誘導体は好ましい電子受容性化合物である。これらの電子受容性化合物は、単独あるいは複数併用してもよい。

【0070】本発明の感熱記録材料には、以下述べるように、公知の感熱記録材料を製造するための各種の公知の処方(熱可融性化合物の添加など)が付与される。本発明の感熱記録材料において、所望により、熱可融性化合物(融点約70~150℃、より好ましくは、融点約80~130℃の化合物)を、本発明の感熱記録材料にさらに添加することは、高速記録に対応した感熱記録材料を得るためには好ましいことである。この場合、通常、電子供与性発色性化合物100重量部に対し、熱可融性化合物10~700重量部、好ましくは、20~500重量部使用するのが望ましい。

【0071】かかる熱可融性化合物の具体例としては、例えば、カブロン酸アミド、カブリン酸アミド、バルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルシン酸アミド、リノール酸アミド、リノレン酸アミド、ステアリン酸メチレンビスアミド、ステアリン尿素、ステアリン酸アニリド、N-エチルカルバゾール、4-メトキシジフェニルアミンなどの含窒素化合物、4-ベンジルオキシ安息香酸ベンジルエステル、2-ナフトエ酸フェニルエステル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、シュウ酸ジベンジルエステル、シュウ酸ジ(4-メチルベンジル)エステル、シ

37

ユウ酸ジ(4-クロロベンジル)エステル、グルタル酸ジフェナシルエステル、ジ(4-メチルフェニル)カーボネート、テレフタル酸ジメチルエステル、テレフタル酸ジ-n-ブチルエステル、テレフタル酸ジベンジルエステル、イソフタル酸ジ-n-ブチルエステル、イソフタル酸ビス(4-ベンジルオキシカルボニルフェニル)エステル、ビス〔2-(ベンゾイルオキシ)エチル〕スルフィドなどのエステル化合物、

【0072】4-ベンジルピフェニル、m-ターフェニル、フルオレン、フルオランテン、2, 6-ジイソプロピルナフタレン、3-ベンジルアセナフテンなどの炭化水素化合物、2-ベンジルオキシナフタレン、2-(4'-メチルベンジルオキシ)ナフタレン、1, 4-ジエトキシナフタレン、1, 2-ジフェノキシエタン、1, 2-ビス(3'-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(4'-メチルフェノキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(4'-エチルフェノキシ)エタン、1-(4'-メトキシフェノキシ)-2-フェノキシエタン、1-(4'-メトキシフェノキシ)-2-(3'-メチルフェノキシ)エタン、1-(4'-メトキシフェノキシ)-2-(2'-メチルフェノキシ)エタン、1-(4'-メトキシフェノキシ)-2-フェノキシプロパン、1-フェノキシ-2-(4'-メトキシフェノキシ)プロパン、1, 2-ビス(4'-メトキシフェノキシ)プロパン、1, 3-ビス(4'-メトキシフェノキシ)プロパン、1-(4'-メトキシフェノキシ)-2-(2'-クロロフェノキシ)エタン、1, 4-ジフェノキシブタン、ビス〔2-(4'-メトキシフェノキシ)エチル〕エーテル、

【0073】4-(4'-メチルフェノキシ)ピフェニル、1, 2-ジフェノキシベンゼン、1, 4-ジフェノキシベンゼン、1, 4-ビスベンジルオキシベンゼン、1, 4-ビス(2'-クロロベンジルオキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(2'-クロロフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4'-メチルフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3'-メチルフェノキシメチル)ベンゼン、4-(4'-クロロベンジルオキシ)エトキシベンゼン、4, 4'-ビス(フェノキシ)ジフェニルエーテル、1, 4-ビス(4'-ベンジルフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス〔(4'-メチルフェニルオキシ)メトキシメチル〕ベンゼン、4-(4'-メトキシベンジルチオ)アニソール、1-フェノキシ-2-(4'-メトキシフェニルチオ)エタン、1, 2-ビス(4'-メトキシフェニルチオ)エタン、1-(4'-メチルフェノキシ)-2-(4'-メトキシフェニルチオ)エタン、ベンジル-4-メチルチオフェニルエーテル、4, 4'-ビス(フェノキシ)ジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジ-n-ブトキシジフェニルスルホンなどのエーテル化合物、含硫黄化合物、1, 4-ジ(グリシジルオキシ)ベンゼン、1, 4-ジグリシジルテレフタレート、4-グリシジルオキシ-4'-イソプロピルオキシジフェニルスルホン、4

38

-〔(2, 3-エポキシ-2-メチル)プロピルオキシ〕フェニル-4'-(ベンジルオキシ)フェニルスルホン、4-〔(2, 3-エポキシ)プロピルオキシ〕フェニル-4'-(4-メチルベンジルオキシ)ジフェニルスルホンなどのエポキシ基を有する化合物などを挙げることができる。これらの熱可塑性化合物は、単独あるいは複数併用してもよい。

【0074】本発明の感熱記録材料を製造するには、特殊な方法によらずとも公知の方法により製造することができる。一般的には、電子供与性発色性化合物、一般式(1)または(2)で表される安息香酸誘導体または／および該誘導体の多価金属塩などは、各々水溶性バインダー中で、ボールミル、サンドミル、横型サンドミル、アトライタ、コロイダルミルなどの手段により、通常、3μm以下、好ましくは、2μm以下の粒径にまで粉碎分散し、混合して、感熱記録層用の塗液を調製することができる。かかる水溶性バインダーとしては、具体的には、例えば、ポリビニールアルコール、スルホン化ポリビニールアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エピクロロヒドリン変成ポリアミド、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、メチロール変成ポリアクリルアミド、デンブン誘導体、カゼイン、ゼラチン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、カルボキシル基変成ポリビニールアルコールなどを例示することができる。

【0075】更に、必要に応じて、本発明の感熱記録材料の記録層中には、顔料、水不溶性バインダー、金属石鹸、ワックス、界面活性剤、紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール、消泡剤などを添加する。顔料としては、炭酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム、酸化チタン、タルク、ロウ石、カオリン、ケイソウ土、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、アルミナ、シリカ、非晶質シリカ、尿素-ホルマリン充填剤、ポリエチレン粒子、セルロース充填剤などが用いられる。水不溶性バインダーとしては、合成ゴムラテックスあるいは合成樹脂エマルジョンが一般的であり、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョンなどが知られており、必要に応じて使用される。金属石鹸としては、高級脂肪酸金属塩が用いられ、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、オレイン酸亜鉛などが用いられる。

【0076】ワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、カルボキシ変成パラフィンワックス、カルナウバワックス、ポリエチレンワックス、ポリスチレンワックス、キャンデリアワックス、

モンタンワックス、高級脂肪酸エステルなどが挙げられる。●

界面活性剤としては、スルホコハク酸系のアルカリ金属塩〔例えば、ジ(n-ヘキシル)スルホコハク酸、ジ(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸等のナトリウム塩〕、ドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、ラウリルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩、フッ素含有の界面活性剤などが挙げられる。紫外線吸収剤としては、桂皮酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾリルフェノール誘導体などが挙げられる。

【0077】ヒンダードフェノールとしては、フェノール性水酸基のオルト位の少なくとも1つが分枝アルキル基で置換されたフェノール誘導体が好ましく、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-エチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)プロパン、2, 2'-メチレン-ビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス(6-tert-ブチル-4-エチルフェノール)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2-メチル-6-エチルベンジル)イソシアヌル酸、1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2-メチル-6-エチルベンジル)イソシアヌル酸、ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)スルフィドなどが挙げられる。

【0078】本発明の感熱記録材料において、記録層の形成方法に関しては特に限定されるものではなく、従来より公知の技術に従って形成することができる。例えば、感熱記録層用の塗液を、支持体上に、エアナイフコーター、ブレードコーター、バーコーター、グラビアコーター、カーテンコーター、ワイヤーバーなどの適当な塗布装置で塗布、乾燥して記録層を形成することができる。また、塗液の塗布量に関しても、特に限定されるものではなく、一般に、乾燥重量で、1.5~12g/m²、好ましくは、2.5~10g/m²の範囲で調整される。支持体としては、紙、プラスチックシート、合成紙、あるいはこれらを組み合わせた複合シートが用いられる。なお、必要に応じて、感熱記録層の表面および/あるいは裏面に、保護層(オーバーコート層)を設けたり、支持体と感熱記録層の間に、単層あるいは複数層

の顔料(例えば、カオリン)あるいは合成樹脂(例えば、プラスチック球状粒子、プラスチック球状中空粒子)などからなる下塗り層(アンダーコート層)を設けること、感熱記録層と下塗り層との間、あるいは感熱記録層と保護層との間に顔料、バインダーなどからなる中間層を設けることも勿論可能であり、さらには支持体の裏面に粘着加工を施すなど感熱記録材料の製造方法における各種の公知技術を付与しえる。

【0079】

10 【実施例】以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下において、%は重量%を表す。

〔感熱記録紙の評価〕

(未発色部の保存安定性試験) 以下の実施例および比較例で作製した各感熱記録紙について、塗布直後の未発色部(地肌)の白色度を色差計(Σ-80、日本電色製)を用いて測定した。尚、保存安定性試験として、耐湿熱性試験及び耐油性試験を行った。

・耐湿熱性試験：各感熱記録紙を、40℃、90%相対湿度中に24時間保存した後の白色度を色差計を用いて測定した。

・耐油性試験：各感熱記録紙に、ジオクチルフタレートを含むしたカプセル塗工紙を重ね、加圧ロールを通過させた後、1週間25℃で保存した後の未発色部の白色度を色差計を用いて測定した。数値が大きい程、白色度が高く、未発色部の保存安定性に優れていることを示している。また、耐筆記具試験として、未発色部分を蛍光ペンで筆記した後、25℃、72時間放置後の、未発色部分の白色度を目視で観察した。○は汚れの無い白色度の高い状態を示し、×は黒灰色に汚れた状態を示す。

30 【0080】(発色画像の保存安定性試験) 以下の実施例および比較例で作製した各感熱記録紙について、感熱紙発色装置(大倉電気製TH-PMD)を用いて、マクベス濃度計(TR-524型)を用いて測定した発色濃度が0.9である発色画像を形成した後、保存安定性試験を行った。尚、保存安定性試験として、耐湿熱性試験および耐油性試験を行い、各感熱記録紙の画像保存安定性を調べた。

・耐湿熱性試験：各感熱記録紙を、40℃、90%相対湿度中に24時間保存した後の発色画像濃度を、マクベス濃度計を用いて測定し、発色画像の残存率を求めた。

・耐油性試験：各感熱記録紙に、ジオクチルフタレートを含むしたカプセル塗工紙を重ね、加圧ロールを通過させた後、1週間25℃で保存した後の発色画像濃度を、マクベス濃度計を用いて測定し、発色画像の残存率を求めた。

各試験後の発色画像濃度

$$\text{残存率 (\%)} = \frac{\text{試験後の発色画像濃度}}{\text{試験前の発色画像濃度 (0.9)}} \times 100$$

試験前の発色画像濃度 (0.9)

数値が大きいほど、発色画像の保存安定性が優れていることを示している。また、耐筆記具試験として、発色部分を蛍光ペンで筆記した後、25℃、72時間放置後の、発色部分の残存率の程度を目視で観察した。◎は消*

*色が無い状態を示し、○は少し消色した状態を示し、×は消色した状態を示す。

【0081】実施例1~15

〔感熱記録紙の作製〕

(A液組成)

| | |
|------------------------------|-------|
| 電子供与性発色性化合物 | 10 g |
| 10%ポリビニールアルコール水溶液 (クラレー 117) | 10 g |
| 水 | 80 g |
| 計 | 100 g |

(B液組成)

| | |
|------------------------------|-------|
| 電子受容性化合物 | 20 g |
| 軽質炭酸カルシウム (奥多摩工業、TP-123) | 40 g |
| 10%ポリビニールアルコール水溶液 (クラレー 117) | 60 g |
| 水 | 130 g |
| 計 | 250 g |

(C液組成)

| | |
|------------------------------|-------|
| 熱可融性化合物 (2-ベンジルオキシナフタレン) | 20 g |
| 10%ポリビニールアルコール水溶液 (クラレー 117) | 10 g |
| 水 | 220 g |
| 計 | 250 g |

上記のA液、B液、C液を、それぞれサンドグライディングミルで平均粒子径が1.5 μmになるように分散し、分散液を調製した。A液100 g、B液250 g、C液250 gの各分散液と、30%パラフィンワックス23 gを混合して、これを、上質紙に、乾燥塗布量が、5.0 g/m² となるように塗布し、乾燥して、感熱記録紙を作製した。尚、各実施例に使用したA液中の電子

供与性発色性化合物、および、B液中の電子受容性化合物として用いた一般式(1)で表される安息香酸誘導体または/および該誘導体の多価金属塩を第1表(表1、表2、表3)に示した。

【0082】

【表1】

第 1 表

| 実施例 | 電子供与性発色性化合物 | 電子受容性化合物 |
|-----|--------------------------------|--------------------|
| 1 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 17の亜鉛塩 |
| 2 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 25の亜鉛塩 |
| 3 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 37の亜鉛塩 |
| 4 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 37の亜鉛塩 |
| 5 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 42の亜鉛塩 |
| 6 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 48の亜鉛塩 |
| 7 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 119の亜鉛塩 |

【0083】

【表2】

第 1 表 (つづき)

| 実施例 | 電子供与性発色性化合物 | 電子受容性化合物 |
|-----|--------------------------------|--------------------|
| 8 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 130の亜鉛塩 |
| 9 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 135の亜鉛塩 |
| 10 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 136の亜鉛塩 |
| 11 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 220の亜鉛塩 |
| 12 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 229の亜鉛塩 |
| 13 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 234の亜鉛塩 |
| 14 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 252の亜鉛塩 |

【0084】

* * 【表3】

第 1 表 (つづき)

| 実施例 | 電子供与性発色性化合物 | 電子受容性化合物 |
|-----|---------------------------------------|--------------------|
| 15 | 3-N-イソベンチル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 263の亜鉛塩 |

【0085】 実施例16~21

前記の方法で調製したA液100g、B液250g、C液250gの各分散液と、30%パラフィンワックス23gを混合して、これを、上質紙に、乾燥塗布量が、5.0g/m² となるように塗布し、乾燥して、感熱記録紙を作製した。尚、各実施例に使用したA液中の電子

供与性発色性化合物、および、B液中の電子受容性化合物として用いた一般式(2)で表される安息香酸誘導体または該誘導体の多価金属塩を第2表(表4)に示した。

【0086】

【表4】

第 2 表

| 実施例 | 電子供与性発色性化合物 | 電子受容性化合物 |
|-----|---------------------------------------|--|
| 16 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号2-1の亜鉛塩 |
| 17 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号2-35の亜鉛塩 |
| 18 | 3-N-イソペンチル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号2-43の亜鉛塩 |
| 19 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号25の安息香酸誘導体 |
| 20 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号2-35の安息香酸誘導体 |
| 21 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号25の亜鉛塩と 例示化合物番号2-35の安息香酸誘導体 (50%:50%) |

【0087】実施例22～24

*用いた以外は、同様の方法により、感熱記録紙を作製し

上記の実施例において、B液の代わりに、下記のD液を*た。

(D液組成)

| | |
|----------------------------|------|
| 電子受容性化合物 | 20g |
| 酸化亜鉛 | 10g |
| 軽質炭酸カルシウム（奥多摩工業、TP-123） | 30g |
| 10%ポリビニールアルコール水溶液（クラレー117） | 60g |
| 水 | 130g |
| 計 | 250g |

尚、使用したA液中の電子供与性発色性化合物およびD液中の電子受容性化合物として用いた一般式(1)または(2)で表される安息香酸誘導体または該誘導体の多

価金属塩は第3表(表5)に示した。

【0088】

【表5】

第 3 表

| 実施例 | 電子供与性発色性化合物 | 電子受容性化合物 |
|-----|--------------------------------|---------------------|
| 22 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号25の安息香酸誘導体 |
| 23 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号2-35の安息香酸誘導体 |
| 24 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号25の亜鉛塩 |

【0089】比較例1~4

前記の方法で調製したA液100g、B液250g、C液250gの各分散液と、30%パラフィンワックス23gを混合して、これを、上質紙に、乾燥塗布量が、5.0g/m²となるように塗布し、乾燥して、感熱記*

*録紙を作製した。尚、各比較例に使用したA液中の電子供与性発色性化合物、および、B液中の電子受容性化合物を第4表(表6)に示した。

【0090】

【表6】

第 4 表

| 比較例 | 電子供与性発色性化合物 | 電子受容性化合物 |
|-----|--------------------------------|---------------------------|
| 1 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | ビスフェノールA |
| 2 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル |
| 3 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸の亜鉛塩 |
| 4 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 3,5-ジ(α-メチルベンジル)サリチル酸の亜鉛塩 |

【0091】第5表(表7、表8)に、実施例1~24および比較例1~4で作製した感熱記録紙についての未発色部の試験結果を示した。また、第6表(表9、表10)に、実施例1~24および比較例1~4で作製した

感熱記録紙について、その発色画像の保存安定性試験の結果を示した。

【0092】

【表7】

第 5 表 未発色部の試験結果

| 感熱記録紙 | 塗布直後の白色度 | 耐湿熱性試験後の白色度 | 耐油性試験後の白色度 | 耐筆記具試験後の白色度 |
|-------|----------|-------------|------------|-------------|
| 実施例1 | 82.8 | 81.5 | 81.5 | ○ |
| 実施例2 | 82.7 | 81.6 | 81.7 | ○ |
| 実施例3 | 82.8 | 81.5 | 81.5 | ○ |
| 実施例4 | 82.8 | 81.4 | 81.4 | ○ |
| 実施例5 | 82.7 | 81.5 | 81.5 | ○ |
| 実施例6 | 82.7 | 81.5 | 81.5 | ○ |
| 実施例7 | 82.8 | 81.7 | 81.6 | ○ |
| 実施例8 | 82.8 | 81.5 | 81.5 | ○ |
| 実施例9 | 82.7 | 81.6 | 81.7 | ○ |
| 実施例10 | 82.8 | 81.5 | 81.5 | ○ |
| 実施例11 | 82.8 | 81.3 | 81.4 | ○ |
| 実施例12 | 82.8 | 81.5 | 81.5 | ○ |
| 実施例13 | 82.7 | 81.2 | 81.3 | ○ |
| 実施例14 | 82.7 | 81.3 | 81.2 | ○ |
| 実施例15 | 82.8 | 81.5 | 81.5 | ○ |
| 実施例16 | 82.7 | 81.4 | 81.3 | ○ |
| 実施例17 | 82.8 | 81.6 | 81.7 | ○ |
| 実施例18 | 82.7 | 81.5 | 81.5 | ○ |

【0093】

* * 【表8】

第 5 表 未発色部の試験結果 (つづき)

| 感熱記録紙 | 塗布直後の白色度 | 耐湿熱性試験後の白色度 | 耐油性試験後の白色度 | 耐筆記具試験後の白色度 |
|-------|----------|-------------|------------|-------------|
| 実施例19 | 82.5 | 81.5 | 81.4 | ○ |
| 実施例20 | 82.7 | 81.4 | 81.4 | ○ |
| 実施例21 | 82.6 | 81.4 | 81.3 | ○ |
| 実施例22 | 82.5 | 81.3 | 81.5 | ○ |
| 実施例23 | 82.5 | 81.2 | 81.3 | ○ |
| 実施例24 | 82.5 | 81.1 | 81.2 | ○ |
| 比較例1 | 82.7 | 81.5 | 81.5 | × |
| 比較例2 | 82.6 | 81.3 | 81.3 | × |
| 比較例3 | 75.5 | 58.1 | 7.7 | × |
| 比較例4 | 75.5 | 59.3 | 6.8 | × |

【0094】

【表9】

第 6 表 発色画像の保存安定性試験

| 感熱記録紙 | 耐湿熱性試験後の 残存率 (%) | 耐油性試験後の 残存率 (%) | 耐筆記具試験後の 残存率 |
|--------|---------------------|--------------------|-----------------|
| 実施例 1 | 95 | 88 | ◎ |
| 実施例 2 | 93 | 86 | ◎ |
| 実施例 3 | 92 | 84 | ◎ |
| 実施例 4 | 94 | 85 | ◎ |
| 実施例 5 | 96 | 88 | ◎ |
| 実施例 6 | 93 | 86 | ◎ |
| 実施例 7 | 95 | 88 | ◎ |
| 実施例 8 | 92 | 84 | ◎ |
| 実施例 9 | 95 | 88 | ◎ |
| 実施例 10 | 95 | 88 | ◎ |
| 実施例 11 | 92 | 85 | ◎ |
| 実施例 12 | 93 | 85 | ◎ |
| 実施例 13 | 93 | 87 | ◎ |
| 実施例 14 | 91 | 83 | ◎ |
| 実施例 15 | 92 | 82 | ◎ |
| 実施例 16 | 91 | 82 | ◎ |
| 実施例 17 | 93 | 84 | ◎ |
| 実施例 18 | 92 | 83 | ◎ |

【0095】

* * 【表10】

第 6 表 発色画像の保存安定性試験 (つづき)

| 感熱記録紙 | 耐湿熱性試験後の 残存率 (%) | 耐油性試験後の 残存率 (%) | 耐筆記具試験後の 残存率 |
|--------|---------------------|--------------------|-----------------|
| 実施例 19 | 95 | 89 | ◎ |
| 実施例 20 | 93 | 88 | ◎ |
| 実施例 21 | 93 | 85 | ◎ |
| 実施例 22 | 94 | 89 | ◎ |
| 実施例 23 | 95 | 88 | ◎ |
| 実施例 24 | 94 | 89 | ◎ |
| 比較例 1 | 15 | 10 | × |
| 比較例 2 | 11 | 9 | × |
| 比較例 3 | 97 | 97 | ○ |
| 比較例 4 | 96 | 98 | ○ |

【0096】第5表および第6表の結果から明らかなように、電子受容性化合物として、ビスフェノールAまたは4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステルを用いた感熱記録材料(比較例1~2)は未発色部の耐筆記具性および発色画像の保存安定性(耐湿熱性、耐油性、耐筆記具性など)が悪く、また、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸の亜鉛塩または3, 5-ジ(α -メチルベンジル)サリチル酸の亜鉛塩を用いた感熱記録材料(比較例

3~4)は未発色部の保存安定性(耐湿熱性、耐油性、耐筆記具性など)が悪く、実用上、その性能に問題がある。これに対し、電子受容性化合物として、一般式(1)または(2)で表される安息香酸誘導体または該誘導体の多価金属塩を含有する本発明の感熱記録材料は、未発色部および発色画像の保存安定性が非常に優れている。

【0097】実施例25~44

55

56

(A' 液組成)

| | |
|------------------------------|-------|
| 電子供与性発色性化合物 | 10 g |
| 10%ポリビニールアルコール水溶液 (クラレー 117) | 10 g |
| 水 | 80 g |
| 計 | 100 g |

(B' 液組成)

| | |
|------------------------------|-------|
| 電子受容性化合物 (ビスフェノールA) | 20 g |
| 軽質炭酸カルシウム (奥多摩工業、TP-123) | 40 g |
| 10%ポリビニールアルコール水溶液 (クラレー 117) | 60 g |
| 水 | 130 g |
| 計 | 250 g |

(C' 液組成)

| | |
|---|-------|
| 一般式 (1) または (2) で表される安息香酸誘導体 または該誘導体の多価金属塩 | 20 g |
| 10%ポリビニールアルコール水溶液 (クラレー 117) | 10 g |
| 水 | 220 g |
| 計 | 250 g |

(D' 液組成)

| | |
|------------------------------|-------|
| 熱可融性化合物 (2-ベンジルオキシナフタレン) | 20 g |
| 10%ポリビニールアルコール水溶液 (クラレー 117) | 10 g |
| 水 | 220 g |
| 計 | 250 g |

上記のA' 液、B' 液、C' 液およびD' 液を、それぞれサンドグライディングミルで平均粒子径が1.5 μ mになるように分散し、分散液を調製した。A' 液100 g、B' 液250 g、C' 液250 g、D' 液250 gの各分散液と、30%パラフィンワックス23 gを混合して、これを、上質紙に、乾燥塗布量が、5.0 g/m² となるように塗布し、乾燥して、感熱記録紙を作製

した。尚、各実施例に使用したA' 液中の電子供与性発色性化合物およびC' 液中の一般式 (1) で表される安息香酸誘導体または該誘導体の多価金属塩を第7表 (表11、表12、表13、表14) に示した。

【0098】

【表11】

第 7 表

| 実施例 | 電子供与性発色性化合物 | C' 液中の化合物 |
|-----|---------------------------------------|----------------------|
| 25 | 3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 10の亜鉛塩 |
| 26 | 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 16のカルシウム塩 |
| 27 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 25の亜鉛塩 |
| 28 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 37の亜鉛塩 |
| 29 | 3-N-イソペンチル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 42の亜鉛塩 |
| 30 | 3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 51の亜鉛塩 |

【0099】

* * 【表12】

第 7 表 (つづき)

| 実施例 | 電子供与性発色性化合物 | C' 液中の化合物 |
|-----|---------------------------------------|----------------------|
| 31 | 3-N-n-プロピル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 67のカルシウム塩 |
| 32 | 3-N-n-ブチル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 83の亜鉛塩 |
| 33 | 3-N-イソブチル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 105の亜鉛塩 |
| 34 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 120の亜鉛塩 |
| 35 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 130の亜鉛塩 |
| 36 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 135の亜鉛塩 |

【0100】

50 【表13】

第 7 表 (つづき)

| 実施例 | 電子供与性発色性化合物 | C' 液中の化合物 |
|-----|--|-----------------------|
| 37 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-7-(2'-クロロフェニルアミノ)フルオラン | 例示化合物番号 141の亜鉛塩 |
| 38 | 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(3'-メチルフェニルアミノ)フルオラン | 例示化合物番号 148のカルシウム塩 |
| 39 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 170の亜鉛塩 |
| 40 | 3-N-3'-エトキシプロピル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 229の亜鉛塩 |
| 41 | 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(3'-メチルフェニルアミノ)フルオラン | 例示化合物番号 234の亜鉛塩 |

【0101】

* * 【表14】

第 7 表 (つづき)

| 実施例 | 電子供与性発色性化合物 | C' 液中の化合物 |
|-----|---|---|
| 42 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 234の亜鉛塩 例示化合物番号 130の化合物 (50% : 50%) |
| 43 | 3-N-3'-エトキシプロピル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 254の亜鉛塩 |
| 44 | 3-N-2'-メトキシエチル-N-イソブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 258の亜鉛塩 |

【0102】 実施例45~59

A' 液100g、B' 液250g、C' 液250g、D' 液250gの各分散液と、30%パラフィンワックス23gを混合して、これを、上質紙に、乾燥塗布量が、5.0g/m² となるように塗布、乾燥して、感熱記録紙を作製した。尚、各実施例に使用したA' 液中の

電子供与性発色性化合物、および、C' 液中の一般式(2)で表される安息香酸誘導体または該誘導体の多価金属塩を第8表(表15、表16、表17)に示した。

【0103】

【表15】

| 実施例 | 電子供与性発色性化合物 | C' 液中の化合物 |
|-----|---------------------------------------|-----------------------|
| 45 | 3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 2-1の亜鉛塩 |
| 46 | 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 2-3のカルシウム塩 |
| 47 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 2-10の亜鉛塩 |
| 48 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 2-19の亜鉛塩 |
| 49 | 3-N-イソペンチル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 2-21の亜鉛塩 |
| 50 | 3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 2-23の亜鉛塩 |

【0104】

【表16】

第 8 表 (つづき)

| 実施例 | 電子供与性発色性化合物 | C' 液中の化合物 |
|-----|--|----------------------------|
| 5 1 | 3-N-n-プロピル-N-メチル アミノ-6-メチル-7-アニリノ フルオラン | 例示化合物番号 2-27のカルシウム 塩 |
| 5 2 | 3-N-n-ブチル-N-メチル アミノ-6-メチル-7-アニリノ フルオラン | 例示化合物番号 2-29の亜鉛塩 |
| 5 3 | 3-N-イソブチル-N-メチル アミノ-6-メチル-7-アニリノ フルオラン | 例示化合物番号 2-35の亜鉛塩 |
| 5 4 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-6- メチル-7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 2-35の亜鉛塩 |
| 5 5 | 3-ジ-n-ブチルアミノ-7- (2'-クロロフェニルアミノ) フ ルオラン | 例示化合物番号 2-37の亜鉛塩 |
| 5 6 | 3-ジエチルアミノ-6-メチル- 7-(3'-メチルフェニルアミノ)フルオラン | 例示化合物番号 2-38のカルシウム 塩 |

【0105】

* * 【表17】

第 8 表 (つづき)

| 実施例 | 電子供与性発色性化合物 | C' 液中の化合物 |
|-----|---|---|
| 5 7 | 3-N-3'-エトキシプロピル- N-エチルアミノ-6-メチル-7- アニリノフルオラン | 例示化合物番号 2-44の亜鉛塩 |
| 5 8 | 3-ジエチルアミノ-6-メチル- 7-(3'-メチルフェニルアミノ)フルオラン | 例示化合物番号 2-48の亜鉛塩 |
| 5 9 | 3-N-2'-メトキシエチル-N- イソブチルアミノ-6-メチル- 7-アニリノフルオラン | 例示化合物番号 2-35の化合物 例示化合物番号 2-35の亜鉛塩 (50%:50%) |

【0106】比較例5

A' 液100g、B' 液250g、D' 液250gの各分散液と、30%パラフィンワックス23gを混合して、これを、上質紙に、乾燥塗布量が、5.0g/m²

となるように塗布、乾燥して、感熱記録紙を作製した。尚、A' 液中の電子供与性発色性化合物としては、3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランを使用した。

【0107】比較例6~7

C'液中の本発明に係る一般式(1)または(2)で表される安息香酸誘導体または／および該誘導体の多価金属塩の代わりに、ステアリン酸亜鉛(比較例6)、または、安息香酸亜鉛(比較例7)を用い、A'液100g、B'液250g、C'液250g、D'液250gの各分散液と、30%パラフィンワックス23gを混合して、これを、上質紙に、乾燥塗布量が、5.0g/m²となるように塗布、乾燥して、感熱記録紙を作製した。尚、A'液中の電子供与性発色性化合物としては、*10

*3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランを使用した。

【0108】第9表(表18、表19)には、実施例25~59および比較例5~7で作製した感熱記録紙についての未発色部の試験結果を示した。又、第10表(表20、表21)には、実施例25~59および比較例5~7で作製した感熱記録紙について、その発色画像の保存安定性試験の結果を示した。

【0109】

【表18】

第9表 未発色部の試験結果

| 感熱記録紙 | 塗布直後の白色度 | 耐湿熱性試験後の白色度 | 耐油性試験後の白色度 | 耐筆記具試験後の白色度 |
|-------|----------|-------------|------------|-------------|
| 実施例25 | 82.8 | 81.5 | 81.6 | ○ |
| 実施例26 | 81.5 | 80.2 | 80.5 | ○ |
| 実施例27 | 82.7 | 81.5 | 81.7 | ○ |
| 実施例28 | 82.8 | 81.6 | 81.5 | ○ |
| 実施例29 | 82.0 | 80.7 | 80.7 | ○ |
| 実施例30 | 82.7 | 81.4 | 81.5 | ○ |
| 実施例31 | 82.7 | 81.3 | 80.6 | ○ |
| 実施例32 | 82.8 | 81.4 | 81.2 | ○ |
| 実施例33 | 82.6 | 81.5 | 81.6 | ○ |
| 実施例34 | 82.8 | 81.5 | 81.5 | ○ |
| 実施例35 | 82.7 | 81.4 | 81.4 | ○ |
| 実施例36 | 82.7 | 81.5 | 81.5 | ○ |
| 実施例37 | 82.6 | 81.5 | 81.4 | ○ |
| 実施例38 | 82.7 | 81.4 | 81.3 | ○ |
| 実施例39 | 82.6 | 81.5 | 81.5 | ○ |
| 実施例40 | 82.7 | 81.4 | 81.4 | ○ |
| 実施例41 | 82.8 | 81.5 | 81.5 | ○ |
| 実施例42 | 82.7 | 81.4 | 81.5 | ○ |
| 実施例43 | 82.7 | 81.5 | 81.4 | ○ |
| 実施例44 | 82.7 | 81.4 | 81.6 | ○ |
| 実施例45 | 82.8 | 81.5 | 81.6 | ○ |

【0110】

【表19】

第 9 表 未発色部の試験結果 (つづき)

| 感熱記録紙 | 塗布直後の白色度 | 耐湿熱性試験後の白色度 | 耐油性試験後の白色度 | 耐筆記具試験後の白色度 |
|-------|----------|-------------|------------|-------------|
| 実施例46 | 81.5 | 80.2 | 80.5 | ○ |
| 実施例47 | 82.7 | 81.5 | 81.7 | ○ |
| 実施例48 | 82.8 | 81.6 | 81.5 | ○ |
| 実施例49 | 82.0 | 80.7 | 80.7 | ○ |
| 実施例50 | 82.7 | 81.4 | 81.5 | ○ |
| 実施例51 | 82.7 | 81.3 | 81.6 | ○ |
| 実施例52 | 82.8 | 81.4 | 81.2 | ○ |
| 実施例53 | 82.6 | 81.5 | 81.6 | ○ |
| 実施例54 | 82.8 | 81.5 | 81.5 | ○ |
| 実施例55 | 82.7 | 81.4 | 81.4 | ○ |
| 実施例56 | 82.7 | 81.5 | 81.5 | ○ |
| 実施例57 | 82.6 | 81.5 | 81.4 | ○ |
| 実施例58 | 82.7 | 81.4 | 81.3 | ○ |
| 実施例59 | 82.6 | 81.5 | 81.5 | ○ |
| 比較例5 | 82.7 | 81.5 | 81.5 | × |
| 比較例6 | 82.5 | 76.1 | 78.3 | × |
| 比較例7 | 82.1 | 69.3 | 71.8 | × |

【0111】

【表20】

第 10 表 発色画像の保存安定性試験

| 感熱記録紙 | 耐湿熱性試験後の残存率 (%) | 耐油性試験後の残存率 (%) | 耐筆記具試験後の残存率 |
|--------|-----------------|----------------|-------------|
| 実施例 25 | 94 | 82 | ◎ |
| 実施例 26 | 97 | 92 | ◎ |
| 実施例 27 | 93 | 83 | ○ |
| 実施例 28 | 94 | 84 | ◎ |
| 実施例 29 | 97 | 90 | ◎ |
| 実施例 30 | 96 | 85 | ◎ |
| 実施例 31 | 94 | 83 | ○ |
| 実施例 32 | 92 | 84 | ○ |
| 実施例 33 | 95 | 83 | ◎ |
| 実施例 34 | 93 | 84 | ◎ |
| 実施例 35 | 94 | 82 | ◎ |
| 実施例 36 | 93 | 83 | ◎ |
| 実施例 37 | 95 | 83 | ◎ |
| 実施例 38 | 93 | 84 | ◎ |
| 実施例 39 | 94 | 85 | ◎ |
| 実施例 40 | 93 | 83 | ◎ |
| 実施例 41 | 93 | 83 | ◎ |
| 実施例 42 | 95 | 83 | ○ |
| 実施例 43 | 93 | 84 | ◎ |
| 実施例 44 | 94 | 85 | ◎ |
| 実施例 45 | 94 | 82 | ◎ |

【0112】

【表21】

第 10 表 発色画像の保存安定性試験 (つづき)

| 感熱記録紙 | 耐湿熱性試験後の残存率 (%) | 耐油性試験後の残存率 (%) | 耐筆記具試験後の残存率 |
|--------|-----------------|----------------|-------------|
| 実施例 46 | 97 | 92 | ◎ |
| 実施例 47 | 93 | 83 | ○ |
| 実施例 48 | 94 | 84 | ◎ |
| 実施例 49 | 97 | 90 | ◎ |
| 実施例 50 | 96 | 85 | ◎ |
| 実施例 51 | 94 | 83 | ○ |
| 実施例 52 | 92 | 84 | ○ |
| 実施例 53 | 95 | 83 | ◎ |
| 実施例 54 | 93 | 84 | ◎ |
| 実施例 55 | 94 | 82 | ◎ |
| 実施例 56 | 93 | 83 | ◎ |
| 実施例 57 | 95 | 83 | ◎ |
| 実施例 58 | 93 | 84 | ◎ |
| 実施例 59 | 94 | 85 | ◎ |
| 比較例 1 | 15 | 10 | × |
| 比較例 2 | 19 | 12 | × |
| 比較例 3 | 35 | 31 | × |

第9表および第10表より、一般式(1)または(2)で表される安息香酸誘導体または該誘導体の多価金属塩を含有する本発明の感熱記録材料は、従来の感熱記録材料に比較して、未発色部および発色画像の保存安定性(耐湿熱性、耐油性および耐筆記具性)が非常に優れて

いることが判る。

【0113】

【発明の効果】本発明により、未発色部および発色画像の保存安定性に非常に優れた感熱記録材料を提供することが可能になった。

THIS PAGE BLANK. (USPTO)